

FILMS MINCES RELAXEUR-FERROELECTRIQUES A BASE DE $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: ELABORATION, PROPRIETES DIELECTRIQUES ET ELECTROMECHANQUES

THÈSE N° 2491 (2001)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DES MATÉRIAUX

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Zian KIGHELMAN

D.E.A. de Sciences des matériaux et des surfaces, Université Claude Bernard, Lyon I, France
et de nationalité française

acceptée sur proposition du jury:

Prof. N. Setter, directrice de thèse
Dr D. Damjanovic, rapporteur
Dr B. Dkhil, rapporteur
Prof. P. Gonnard, rapporteur
Prof. H. Hofmann, rapporteur
Dr R. Somner, rapporteur

Lausanne, EPFL
2002

VERSION ABRÉGÉE

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) ainsi que ses solutions solides formées avec le ferroélectrique PbTiO_3 (PT) présentent des intérêts considérables pour différentes applications en microélectromécanique et d'un point de vue fondamental. Avant ce travail, plusieurs tentatives d'élaboration et d'étude des propriétés électromécaniques de ces matériaux sous forme de film mince ont été réalisées. Cependant, la difficulté de préparation de films minces sans seconde phase, avec une teneur élevée en PMN, a fortement limitée l'investigation des propriétés de ces matériaux. Le but de cette thèse est de fabriquer des films PMN et $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ purs, mais également d'étudier en détail leurs structures, leurs propriétés diélectriques et électromécaniques et de les comparer à celles des matériaux massiques. Cette étude s'articule suivant trois axes majeurs: la synthèse des solutions de précurseurs PMN, 0.9PMN-0.1PT et PT, l'élaboration des films correspondants, la caractérisation et l'interprétation de leurs propriétés diélectriques et électromécaniques.

Les synthèses des solutions de précurseurs de PMN, 0.9PMN-0.1PT et PT sont rapportées en détail. Le contrôle et l'optimisation de celles-ci sont primordiaux pour la fabrication des films minces sans seconde phase. L'existence de nouveaux composés et de mécanismes réactionnels majeurs pour l'obtention reproductible de solutions de précurseurs stables sont mis en évidence.

Dus aux températures élevées ($\sim 800^\circ\text{C}$) et à l'excès de plomb nécessaires pour cristalliser les films purs PMN et 0.9PMN-0.1PT, les choix de favoriser les mécanismes de nucléation et de croissance des phases perovskites, grâce à des couches de nucléation, sont essentiels pour minimiser les problèmes d'instabilité du substrat à hautes températures. Ils permettent de trouver une fenêtre d'élaboration de ces films. Nous rapportons tous les paramètres importants pour la fabrication des films purs PMN et 0.9PMN-0.1PT. Nous montrons également que l'orientation cristallographique et la microstructure pouvaient être modifiées en contrôlant la nucléation et la croissance des phases perovskites par différentes couches de nucléations (TiO_2 et PbTiO_3). La croissance épitaxiale de films PMN sur des substrats SrTiO_3 conducteurs monocristallins a permis une étude originale en microscopie électronique à transmission: le PMN présente les mêmes caractéristiques structurales (morphologie et taille des régions polaires) sous forme massique et film mince. Cependant, les évolutions du paramètre de maille des films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT avec la température semblent être différentes de celles obtenues avec des matériaux massiques.

Les films PMN et 0.9PMN-0.1PT montrent des caractéristiques typiques relaxeur (dépendance de la permittivité en fréquence et en température, présence de régions polaires, hystérèse ferroélectrique à basse température) mais aussi des différences significatives

lorsqu'ils sont comparés aux matériaux massiques. Beaucoup de ces différences (faible permittivité, présence d'une self-polarisation) peuvent être reliées aux propriétés du substrat utilisé et à la préparation des films. Ce travail permet d'attribuer les rôles que jouent certains paramètres (l'amplitude des champs électriques AC et DC, température de frittage, qualité des films) sur la réponse diélectrique des films.

Contrairement aux matériaux massiques et grâce aux faibles épaisseurs des films, la non-linéarité des propriétés diélectriques des films PMN et 0.9PMN-0.1PT est étudiée dans une gamme de champs plus étendue. Nous montrons que le choix des conditions de mesures (force du champ) peut altérer significativement le comportement diélectrique des films, et qu'il peut expliquer certains résultats publiés dans la littérature. A partir des dépendances de la permittivité en fonction des champs AC et DC pour des films $\langle 111 \rangle$ orientés, nous mettons en évidence que, sous champs intenses, la diminution de la permittivité est cohérente avec le modèle de coalescence des régions polaires (réduction du nombre de frontières).

Pour la première fois, les propriétés électromécaniques des films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT sont caractérisées en détail. Les coefficients électrostrictifs (M et Q) ainsi que les coefficients piézoélectriques induits (d_{33}) sont déterminés pour ces deux compositions. Il semble, au regard des matériaux massiques, que les propriétés des films minces soient réduites sélectivement. La réduction de la permittivité (et donc du coefficient électrostrictif M) est importante alors que le changement du coefficient Q est insignifiant.

Les conditions d'élaboration, les propriétés diélectriques, électrostrictives et piézoélectriques des films PbTiO_3 , comme membre final du système binaire $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$, sont également rapportées. Les contraintes dans le plan du film induisent un déplacement de la température du maximum de la permittivité diélectrique. Nous démontrons que l'ancrage du film par le substrat n'a pas une forte influence sur la valeur du coefficient électrostrictif. La contribution non négligeable du déplacement des parois de domaines aux propriétés diélectriques et piézoélectriques est également mise en évidence et étudiée en détail.

ABSTRACT

Relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) and its solid solutions with ferroelectric PbTiO_3 (PT) are of considerable interest from both the applications and the scientific point of view. In the past, many attempts were made to prepare and study the properties of these material in thin film form. However, due to difficulties in the preparation of pure phase films with high PMN content, there exists very little knowledge on the properties of these important materials. It is the goal of this thesis to prepare PMN and PMN-PT films without second any phases, to study in detail their structure, dielectric and electromechanical properties, and to see how these properties compare with those of the bulk materials. The studies were carried out along three major directions: PMN, 0.9PMN-0.1PT and PT chemical solution precursor syntheses, thin films preparation, dielectric and electromechanical properties characterization and their interpretation.

The synthesis of precursors used for the preparation of PMN, 0.9PMN-0.1PT and PT films is reported in detail. Careful control and optimization of the precursors was important to obtain thin films without second any phases. The presence of new compounds and reaction mechanisms were established in the course of developing reproducible and stable precursors solutions.

Crystallization of pure PMN and 0.9PMN-0.1PT films requires high temperatures ($\sim 800^\circ\text{C}$) and lead excess in the precursor solutions making processing difficult. The correct choice of seeding layers that favor perovskite phase nucleation and growth minimizing substrate instabilities at high temperatures was essential. This approach allowed us to find a narrow processing window that lead to films without pyrochlore and other second any phases. Important PMN and 0.9PMN-0.1PT processing parameters are reported. It is shown that crystallographic orientation and microstructure could be modified by controlling the perovskite phase nucleation and growth with different seeding layers (TiO_2 and PbTiO_3). PMN film epitaxial growth on conductive SrTiO_3 single crystals allowed an original transmission electron microscopy study. The results showed that PMN in thin film and bulk forms shows the same structural characteristics (morphology and size of polar regions). However, temperature dependence of unit cell parameters of PMN and 0.9PMN-0.1PT films seems to be qualitatively different from these obtained in bulk materials.

PMN and 0.9PMN-0.1PT thin films show typical relaxor characteristics (dielectric permittivity dependence on frequency and temperature, presence of polar regions, superstructure, ferroelectric hysteresis at low temperature) however significant differences exist between films and bulk materials. Most of these differences (low permittivity, presence of the self-polarization) are at least in part related to the properties of the substrate used, as well

as the conditions of films preparation. The presented results clearly show the influence of the measuring signal and processing parameters (AC and DC field amplitude, sintering temperature, substrate quality) on the dielectric response of the films.

Due to the small thickness of the films, the non-linearity of the dielectric properties of PMN and 0.9PMN-0.1PT could be studied over a field range never before used in the characterization of bulk samples. The choice of measuring conditions (field strength) can significantly alter the dielectric behavior of the films, and the use of large fields can explain certain results published in the literature. By investigating the AC and DC field dependence of the dielectric permittivity for $\langle 111 \rangle$ oriented films it was possible to show that the decrease of the permittivity with the field, at strong fields, is consistent with the model of coalescence of neighboring polar regions.

For the first time, the electromechanical properties of PMN and 0.9PMN-0.1PT films were characterized in details. Longitudinal electrostrictive (M and Q) and induced piezoelectric (d_{33}) coefficients were determined for both compositions. Compared to bulk materials, it seems that thin film properties are reduced selectively. The reduction of dielectric permittivity and, consequently, the electrostrictive coefficient M is large, whereas the value of the Q coefficient is close to that in bulk materials.

The preparation, dielectric, electrostrictive and piezoelectric properties of PbTiO_3 films, as end member of the $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ binary system, were characterized in detail. Stresses in the plane of the film, which are due to the clamping of the film by the substrate, are most likely responsible for the decrease in the temperature of the dielectric permittivity maximum. It was found that clamping of the film by the substrate does not have a strong influence on the value of the electrostrictive coefficients. The contribution of domain-walls displacement to dielectric and piezoelectric properties was investigated in detail and found to be non-negligible.

SOMMAIRE

<i>Version abrégée</i>	i
<i>Abstract</i>	iii
<i>Sommaire</i>	v
<i>Liste des figures</i>	ix
<i>Liste des tableaux</i>	xxi
<i>Liste des abréviations et des symboles</i>	xxiii

INTRODUCTION	1
---------------------------	---

1.1 BUT DE LA RECHERCHE	1
--------------------------------------	---

1.2 RELAXEUR FERROÉLECTRIQUES	3
--	---

1.2.1 <i>Description de la structure perovskite</i>	3
---	---

1.2.2 <i>Propriétés du $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: généralités</i>	4
--	---

1.2.2.1 <i>Comportement diélectrique</i>	4
--	---

1.2.2.2 <i>Absence de transition de phase</i>	5
---	---

1.2.2.3 <i>Transition de phase ferroélectrique induite par le champ électrique</i> ...	5
--	---

1.2.2.4 <i>Modèles d'interprétation de la transition de phase diffuse</i>	6
---	---

1.2.3 <i>Solutions solides ferroélectriques relaxeurs: $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$</i>	8
--	---

1.2.3.1 <i>Généralités</i>	8
----------------------------------	---

1.2.3.2 <i>Aspects structuraux</i>	9
--	---

1.3 RELATIONS BASIQUES ET DÉFINITIONS	10
--	----

1.3.1 <i>Réponse diélectrique</i>	10
---	----

1.3.2 <i>Piézoélectricité</i>	11
-------------------------------------	----

1.3.3 <i>Pyroélectricité</i>	11
------------------------------------	----

1.3.4 <i>Electrostriction</i>	12
-------------------------------------	----

FILMS MINCES $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$: ELABORATION ET ETUDE STRUCTURALE	15
--	----

2.1 INTRODUCTION ET REVUE DE LITTÉRATURE	16
---	----

2.1.1 <i>Le procédé Sol-Gel</i>	16
---------------------------------------	----

2.1.2 <i>Cristallisation de la phase perovskite</i>	19
---	----

2.1.2.1 <i>Les phases pyrochlores</i>	19
---	----

2.1.2.2 <i>Contrôle de la stoechiométrie de la phase perovskite</i>	21
---	----

2.1.3 <i>Dépôt et croissance des films minces $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$</i>	22
---	----

2.1.4 <i>Substrats et électrodes</i>	23
--	----

2.1.5 Structures ordonnées dans le PMN	26
2.2 PARTIE EXPERIMENTALE	27
2.2.1 Purification des solvants et des réactifs initiaux.....	27
2.2.2 Synthèse des solutions de précurseurs	28
2.2.2.1 Solution de précurseurs de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	28
2.2.2.2 Solution de précurseur de $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$	31
2.2.2.3 Solution de précurseur de PbTiO_3	31
2.2.3 Hydrolyse des solutions de précurseurs et préparation des céramiques	32
2.2.3.1 Hydrolyse des solutions de précurseurs	32
2.2.3.2 Préparation des céramiques massives	32
2.2.4 Choix des substrats	34
2.2.5 Conditions de dépôts des films	34
2.2.6 Techniques de caractérisations expérimentales.....	35
2.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS	36
2.3.1 Les solutions de précurseurs de PMN et $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$	36
2.3.1.1 $\text{Pb}(\text{OAc})_2 + 2\text{MOE}$	36
2.3.1.2 Alcoxyde hétérométalliques de Nb et Mg	36
2.3.1.3 Réactivité de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ vis à vis des alcoxydes métalliques formés	37
2.3.2 Comportement thermique du précurseur et céramiques massives de PMN....	38
2.3.2.1 Comportement thermique d'un précurseur de PMN	38
2.3.2.2 Cristallisation de la phase perovskite et caractérisations diélectriques	39
2.3.3 Films minces relaxeurs $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	41
2.3.3.1 Substrat de type $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$: ses limitations	41
2.3.3.2 Contrôle de la croissance et de l'orientation cristallographique de la phase perovskite	44
2.3.3.3 Croissance épitaxiale des films PMN	52
2.3.3.4 Etude Structurale du PMN sous forme de film mince	56
2.3.4 Films minces $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,9}\text{Ti}_{0,1}]\text{O}_3$	59
2.3.4.1 Cristallisation de la phase perovskite	59
2.3.4.2 Evolution structurale du 0.9PMN-0.1PT en fonction de la température	60
2.4 CONCLUSION	62
 PROPRIETES DIELECTRIQUES ET ELECTROMECHANQUES DES FILMS MINCES $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$	 65
3.1 INTRODUCTION	65
3.2 PROCEDURES EXPERIMENTALES	66
3.2.1 Caractéristiques cristallographiques et microstructurales des films mesurés	66
3.2.2 Caractérisations diélectriques et électromécaniques.	68
3.3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	69

3.3.1	<i>Comportement de la permittivité diélectrique</i>	69
3.3.1.1	Dépendance en température de la permittivité diélectrique	69
3.3.1.2	Influence de la température de recuit sur la permittivité	74
3.3.1.3	Effet du recuit des électrodes supérieures sur le comportement de la permittivité	77
3.3.1.4	Influence du champ AC sur le comportement de la permittivité	79
3.3.1.5	Influence du champ DC sur le comportement de la permittivité	82
3.3.1.6	Transition de phase ferroélectrique induite par un champ DC	87
3.3.2	<i>Comportement de la polarisation diélectrique</i>	91
3.3.3	Effet de l'amplitude du champ AC sur l'amplitude de la déformation électrostrictive longitudinale (S_e)	93
3.3.4	Effet du champ AC (t) sur la déformation électrostrictive (t)	95
3.3.5	Self-polarisation dans les films relaxeurs	98
3.3.6	Déformation électrostrictive avec le champ AC	105
3.3.7	Comportement du coefficient piézoélectrique d_{33} avec le champ DC	106
3.4	CONCLUSION	108
	FILMS MINCES FERROÉLECTRIQUE PbTiO_3	113
4.1	INTRODUCTION	113
4.2	MATERIAU FERROELECTRIQUE: PbTiO_3	114
4.2.1	Description de la structure: PbTiO_3	114
4.2.2	Définitions	115
4.2.3	Domaines ferroélectriques et leurs contributions aux propriétés	116
4.2.4	Etat de l'art et motivations	117
4.3	PROCEDURES EXPERIMENTALES	118
4.3.1	Conditions de préparation des films	118
4.3.2	Caractérisations diélectriques et électromécaniques	118
4.4	RESULTATS ET DISCUSSIONS	119
4.4.1	Nucléation et cristallisation de la phase perovskite	119
4.4.2	Comportement diélectrique	123
4.4.3	Comportement de l'amplitude de la déformation avec l'amplitude du champ électrique	127
4.4.4	Déformation totale et coefficient piézoélectrique en fonction du champ DC	128
4.4.5	Contributions des parois de domaines	130
4.5	CONCLUSION	133
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	135

5.1 CONCLUSION	135
5.2 PERSPECTIVES	137
REFERENCES	141
ANNEXE I	157
ANNEXE II	159
CURRICULUM VITAE	161
PUBLICATIONS	163
REMERCIEMENTS	165

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

- Figure 1.1:** Structure cubique de la maille perovskite cubique ABO_3 3
- Figure 1.2:** Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique à différentes fréquences en fonction de la température pour une céramique massive de PMN.5
- Figure 1.3:** Comportement de la polarisation en fonction du champ électrique pour trois orientations cristallographiques d'un monocristal PMN et à trois températures différentes.[26]6
- Figure 1.4:** Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température et de la fréquence pour des céramiques de concentrations en PT différentes. Ces céramiques ont été élaborées au laboratoire par S. Gentil.9
- Figure 1.5:** Diagramme de phases partiel du système binaire PMN/PT[44]; les lignes continues représentent les transitions de phases structurales (R+T: rhomboédrique + tétragonal).....10

FILMS MINCES (1-x)PMN-(x)PT: ELABORATION ET ETUDE STRUCTURALE

- Figure 2.1:** Images MEB illustrant la morphologie des grains de pyrochlore sous forme de monocristaux (a), dans les céramiques massives (b) et dans les films minces (c) de PMN21
- Figure 2.2:** Modèle de structure proposé pour un ordre de type 1:1 projeté suivant l'axe de zone [110].27
- Figure 2.3:** Représentation schématique de la synthèse de la solution de précurseur de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ par la voie 2-méthoxyéthanol29
- Figure 2.4:** Représentation schématique de la synthèse de la solution de précurseur de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ par la voie 2-isopropoxyéthanol30
- Figure 2.5:** Représentation schématique de la synthèse de la solution de précurseur de $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ 31

Figure 2.6:	Représentation schématique de la synthèse du précurseur de PbTiO_3	32
Figure 2.7:	Procédure générale d'évaluation d'une solution de précurseur et de fabrication des céramiques massives par voie sol-gel.	33
Figure 2.8:	Courbes ATG et ATD d'un gel séché de précurseur PMN (vitesse de chauffage: $5^\circ\text{C}/\text{min}$.)	38
Figure 2.9:	Spectre XRD (a) et image MEB (b) d'une agglomérat de PMN cristallisée à $900^\circ\text{C}/2\text{h}$	39
Figure 2.10:	Spectre XRD (a) d'une céramique de PMN après frittage à $1250^\circ\text{C}/2\text{h}$ et image MEB (b) du faciès de rupture de la céramique de PMN.	40
Figure 2.11:	Dépendance en température de la permittivité relative et des pertes diélectriques de deux céramiques massives de PMN élaborées via la voie sol-gel (a) et via la voie réactive à l'état solide entre oxydes (b). Les épaisseurs des céramiques sont respectivement 0.31 et 0.49 mm. Les mesures ont été réalisées avec un champ $E_{ac}=30\text{ V/cm}$	41
Figure 2.12:	Spectre XRD (a) et image MEB de la surface (b) d'un film PMN cristallisé rapidement à 800°C pendant 30 s sur un substrat $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$	42
Figure 2.13:	Spectre XRD (a) et image MET de la coupe transverse (b) d'un film PMN cristallisé rapidement à 800°C pendant 30 s sur un substrat $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ avec une solution de précurseur contenant 15 mol% d'excès de Pb. (*) correspond aux secondes phases.	43
Figure 2.14:	Image STEM d'un film en coupe transverse cristallisé rapidement à 800°C pendant 30 s sur un substrat $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Analyses EDS représentées sous forme de cartographies pour les éléments O, Pt, Pb et Ti (en collaboration avec Dr. M. Cantoni).	44
Figure 2.15:	Images MEB de la surface d'une électrode de Pt recouverte par des couches de 2 nm TiO_2 (a) et 10 nm PbTiO_3 (b) déposées par pulvérisation cathodique.	45
Figure 2.16:	Spectre XRD (a) et image MEB de la surface (b) d'un film PMN, de 510 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt/TiO}_2/\text{Si}$	46
Figure 2.17:	Spectre XRD (a) et image MEB de la surface (b) d'un film PMN, de 770 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{PbTiO}_3/\text{Pt/TiO}_2/\text{Si}$	46

- Figure 2.18:** Spectre XRD (a) et image MEB de la surface (b) d'un film PMN, de 450 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$47
- Figure 2.19:** Images MEB (a) et MET (b) de la surface d'un film PMN, de 450 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$. Les flèches indiquent la position de quelques secondes phases.(en collaboration avec Dr. M. Cantoni)48
- Figure 2.20:** Image STEM de la surface d'un grain PMN (Figure 2.19). Les analyses EDS sont représentées sous forme de cartographies pour les éléments O, Pb, Nb et Mg. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni).....48
- Figure 2.21:** Image STEM d'un film PMN (Figure 2.19) en coupe transverse. Les analyses EDS sont représentées sous forme de cartographies pour les éléments Mg, O, Nb et Pb. la position (1) signale la présence d'une particule de MgO ; (2) et (3) sont des pores. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)49
- Figure 2.22:** Image STEM d'un film PMN (Figure 2.19) en coupe transverse. Les analyses EDS sont concentrées sur un défaut. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)49
- Figure 2.23:** Image STEM d'un film PMN (Figure 2.19) en coupe transverse. Les analyses EDS sont concentrées sur le joint de grains. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni).....50
- Figure 2.24:** Images MEB de la surface d'un film PMN, de 450 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s (a), 40 s (b), 1 min (c) sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$51
- Figure 2.25:** Spectre XRD d'un film PMN, de 450 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 1 min sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ (Figure 2.24c).51
- Figure 2.26:** Spectre XRD (a) et image MEB de la surface (b) d'un film PMN, de 430 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ à partir d'une solution de précurseur (10 mol% excès Pb) contenant un agent complexant (DEA). (*) signale la présence de phases pyrochlores.52
- Figure 2.27:** Spectres XRD de deux films PMN d'épaisseur 320 nm (a) et 400 nm (b) cristallisés rapidement à 810°C pendant 30 s et recuits à 1050°C pendant 60 min sur deux substrats: <100> SrTiO_3 1 at.% Nb dopé pour le film (a), et <111> SrTiO_3 1 at.% Nb dopé pour le film (b). Les indices (s) et (f) représentent

respectivement le substrat et le film.	53
Figure 2.28: Figures de pôles rayons X pour le pic (011) des films PMN de 320 nm (a) et 400 nm (b) recuit à 1050°C pendant 60 min sur deux substrats différents: <100> SrTiO ₃ 1 at.% Nb dopé pour le film (a), et <111> SrTiO ₃ 1 at.% Nb dopé pour le film (b)	54
Figure 2.29: Observation MET d'une coupe transverse d'un film PMN cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s et recuit à 1050°C pendant 60 min sur un substrat <100> SrTiO ₃ , 1 at.% Nb dopé.	55
Figure 2.30: Image MET haute résolution (a) de l'interface PMN/STO du film PMN précédant (Figure 2.29) et la figure de diffraction électronique correspondante (b) avec les relations épitaxiales suivant l'axe de zone [100]. La ligne pointillée indique la position relative de l'interface film/substrat. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)	55
Figure 2.31: (a) Evolution du paramètre de maille pseudo-cubique du PMN sous les formes d'un film mince d'orientation cristallographique (111) cristallisé sur STO _d et d'un monocristal. (b) Evolution du paramètre de maille cubique du substrat STO _d . (en collaboration avec Dr. B. Dkhil)	56
Figure 2.32: Observation MET d'une coupe transverse (a) et le cliché de diffraction électronique correspondant suivant l'axe de zone [110] (b) d'un film PMN cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s et recuit à 1050°C pendant 60 min sur un substrat <100> STO _d . (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)	57
Figure 2.33: (a) Image en champ sombre du film en coupe transverse. (b) Image filtrée de Fourier où seules les réflexions de la superstructure sont incluses. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)	58
Figure 2.34: (a) Image en champ sombre d'un grain d'une céramique massive PMN et son image correspondante filtrée de Fourier où seules les réflexions de la superstructure sont incluses (b).	58
Figure 2.35: Cliché de diffraction électronique le long de l'axe de zone [11]. Les réflexions de la superstructure sont indiquées par les flèches.(en collaboration avec Dr. L. Sagalowicz).....	59
Figure 2.36: Spectre XRD (a) et image MEB de la surface (b) d'un film 0.9PMN-0.1PT, de 500 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat TiO ₂ /Pt/TiO ₂ /Si.....	60

Figure 2.37: Evolution du paramètre de maille du 0.9PMN-0.1PT sous forme de film mince (Figure 2.36) en fonction de la température. (en collaboration avec Dr. B. Dkhil)62

PROPRIETES DIELECTRIQUES ET ÉLECTROMÉCANIQUES DES FILMS MINCES (1-x)PMN-(x)PT

Figure 3.1: Spectres XRD et images MEB de la surface de deux films PMN cristallisés rapidement à 810°C pendant 30 s sur des substrats de types $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ pour le film (A) et $\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ pour le film (B). Les épaisseurs des films A et B sont respectivement 510 et 770 nm. ...67

Figure 3.2: Spectre XRD et image MEB d'un film 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm) cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (substrat type A)68

Figure 3.3: Dépendance en température et en fréquence de la permittivité relative et des pertes diélectriques de deux films PMN cristallisés respectivement sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (A) et $\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (B). Les mesures ont été réalisées avec un champ $E_{ac}=1$ kV/cm.....70

Figure 3.4: Dépendance en température et en fréquence de la permittivité relative et des pertes diélectriques d'un film 0.9PMN-0.1PT, d'épaisseur 700 nm, cristallisé sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. La mesure a été réalisée avec un champ $E_{ac}=2$ kV/cm.71

Figure 3.5: Dépendance en température de la permittivité relative et des pertes diélectriques de deux céramiques massives de PMN (a) et 0.9PMN-0.1PT (b) élaborées via la voie réactive à l'état solide entre oxydes. Les épaisseurs des céramiques sont respectivement 0.49 et 0.41 mm. Les mesures ont été réalisées avec un champ $E_{ac}=30$ V/cm.71

Figure 3.6: Dépendance en température de la permittivité relative et des pertes diélectriques d'un film PMN monocristallin ($t=400$ nm) d'orientation cristallographique (111) cristallisé sur un substrat $\text{STO}_d <111>$ à 810°C/30" (a) puis recuit à 1050°C/60' (b). La mesure a été réalisée avec un champ $E_{ac}=2.5$ kV/cm.76

Figure 3.7: Dépendance en température de la permittivité relative normalisée, à 1 kHz, des films PMN (100) ($t=400$ nm) cristallisés à 810°C/30" sur $\text{STO}_d <100>$ et recuits à différentes températures. La permittivité relative a été normalisée

avec la plus faible valeur rencontrée dans ces films ($\epsilon'_{\text{totale}}=780$ à 150°C pour le film recuit à $1020^{\circ}\text{C}/60'$).....76

Figure 3.8: Dépendance en température et en fréquence de la permittivité relative et des pertes diélectriques d'un film PMN, orienté préférentiellement (100), cristallisé sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ avant (a) et après (b) un recuit des électrodes supérieures de Pt à $600^{\circ}\text{C}/15$ min. Les mesures ont été réalisées avec un champ $E_{\text{ac}}=1$ kV/cm.78

Figure 3.9: Dépendance en température et en fréquence de la permittivité relative et des pertes diélectriques d'un film 0.9PMN-0.1PT, d'épaisseur 700 nm, cristallisé sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ avant (a) et après (b) un recuit des électrodes supérieures de Pt à $600^{\circ}\text{C}/15$ min. Les mesures ont été réalisées avec un champ $E_{\text{ac}}=2$ kV/cm.78

Figure 3.10: Images MEB de la surface d'une électrode de Pt après un recuit à 800°C pendant 10 min sous oxygène.....79

Figure 3.11: Permittivité relative en fonction du champ électrique AC pour un film PMN (a) 0.9PMN-0.1PT. Les mesures ont été réalisées respectivement à 123 Hz (a) et 340 Hz (b).....80

Figure 3.12: Dépendance en température de la permittivité relative (a) et des pertes diélectriques (b) d'un film 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm) à plusieurs fréquences. Les mesures ont été réalisées sous trois champs électriques: $E_{\text{ac}}=0.2, 20$ et 74.8 kV/cm. (b) La figure incrustée qui représente la permittivité relative en fonction du champ électrique permet de visualiser la position des différents champs AC appliqués (1, 2, 3).....81

Figure 3.13: Evolution de la permittivité relative d'un film PMN ($t=770$ nm) cristallisé sur un substrat $\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ en fonction du champ électrique DC (amplitude du champ AC=5 kV/cm et $f=5$ kHz),82

Figure 3.14: Evolution de la permittivité relative d'un film 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm), cristallisé sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, en fonction du champ électrique DC. Pour (a) l'amplitude du champ AC est égale à 5 kV/cm et pour (b) l'amplitude du champ AC=20 kV/cm. La fréquence utilisée est 5 kHz.83

Figure 3.15: Représentation schématique des 8 orientations possibles des régions polaires permises par la direction du cristal du PMN. Les lignes continues montrent les orientations préférentielles des régions pour le champ DC, , appliqué vers le haut.[176]83

- Figure 3.16:** Composante non-linéaire, $\Delta\epsilon_{dc}'$, de la permittivité diélectrique relative des monocristaux mesurée à 1 kHz sous différents champs DC (l'unité des champs donnés en légende est kV/cm): suivant les directions $\langle 100 \rangle$ (a), $\langle 110 \rangle$ (b) et $\langle 111 \rangle$ (c). [41].....85
- Figure 3.17:** Composante non-linéaire, $\Delta\epsilon_{dc}'$, de la permittivité diélectrique relative des films PMN (a) et 0.9PMN-0.1PT (b). Les spectres XRD sont également représentés pour évaluer l'orientation cristallographique de ces films.....86
- Figure 3.18:** Partie non-linéaire, $\Delta\epsilon_{dc}'$, de la permittivité diélectrique relative des films PMN normalisée par rapport à la valeur de la permittivité à $E_{dc}=0$ kV/cm, $\epsilon'(0)$ (valeurs à 10 kHz) en fonction du carré du champ DC (orientation cf Figure 3.17a).87
- Figure 3.19:** Comportement de la permittivité relative et des pertes diélectriques d'une céramique massive PMN mesurée dans un régime ZFHaFC ($E_{dc}=4$ kV/cm) en fonction de la température.....88
- Figure 3.20:** Comportement de la polarisation diélectrique en fonction du champ AC à température ambiante et à -160°C pour un film PMN de 415 nm d'épaisseur...89
- Figure 3.21:** (a) Permittivité relative d'un film PMN de 510 nm d'épaisseur, cristallisé sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, sous différents champs DC. (b) Dépendance en température de la permittivité relative à plusieurs fréquences sous un champ $E_{dc}=80$ kV/cm. Les mesures ont été réalisées avec un champ $E_{ac}=1$ kV/cm et à 10 kHz.90
- Figure 3.22:** Dépendance en température et en fréquence de la permittivité diélectrique relative d'un film 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm) sous différents champs DC appliqués.90
- Figure 3.23:** Evolutions de la permittivité relative (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction de la température sous différents champs DC appliqués: $E_{dc}=0, 10, 50, 100$ kV/cm numérotés respectivement 1, 2, 3, 4. Les mesures ont été réalisées avec un champ AC d'amplitude= 0.2 kV/cm et à 1 kHz.91
- Figure 3.24:** Comportement de la polarisation sous différents champs AC pour des films minces PMN (a) et 0.9PMN-0.1PT (b) d'épaisseurs respectives 770 et 700 nm. Déplacement du champ électrique (E_{shift}) en fonction de l'amplitude du champ appliqué à 123 et 360 Hz respectivement pour PMN (a') et 0.9PMN-0.1PT(b'). E_{shift} est dérivé des mesures $P(t)$ vs. $E_{ac}(t)$92
- Figure 3.25:** Comportement de la polarisation en fonction de l'amplitude de champ AC à

température ambiante, pour des films minces PMN (a) et 0.9PMN-0.1PT (b) d'épaisseurs respectives 770 et 700 nm. Les fréquences utilisées pour les mesures sont 170 Hz (a) et 360 Hz (b). Pour $E_{ac} \leq 2 \times 10^6$ V/m (PMN) et $E_{ac} \leq 1.62 \times 10^6$ V/m (0.9PMN-0.1PT), le comportement de la polarisation devient non-linéaire. (a' & b') Déformation électrostrictive (S_e) en fonction de l'amplitude du champ AC (fréquence de $E_{ac} = 170$ Hz pour (a) et 370 Hz pour (b)). M_{33} est déterminé à faibles champs où la polarisation est linéaire et la relation $M=S/E^2$ est valide.94

Figure 3.26: Déformation électrostrictive (S_e) en fonction de l'amplitude du champ AC (fréquence de $E_{ac} = 420$ Hz) pour une céramique massive de PMN (0.49 mm d'épaisseur).....95

Figure 3.27: (a et a') Comportement de la polarisation et de la déformation électrostrictive en fonction du champ AC à 246 Hz pour un film PMN ($t=770$ nm, Figure 3.1). (b et b') Déformation électrostrictive en fonction du carré de la polarisation. Pour les champs négatifs, P^2 est pris comme négatif.97

Figure 3.28: (a et a') Comportement de la polarisation et de la déformation électrostrictive en fonction du champ AC à 360 Hz pour un film 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm, Figure 3.2). (b et b') Déformation électrostrictive en fonction du carré de la polarisation. Pour les champs négatifs, P^2 est pris comme négatif....98

Figure 3.29: (a) Coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de l'amplitude du champ AC, à 123 Hz, d'un film mince PMN (Figure 3.1b). Quatre mesures ont été réalisées consécutivement. (b) Comportement de la permittivité relative du même film PMN avec l'amplitude du champ AC à température ambiante.....99

Figure 3.30: (a) Estimation du comportement de la self-polarisation calculée à partir de la relation $P_{self}=d_{33}/(2Q\epsilon)$. Les valeurs de d_{33} et ϵ sont extraites respectivement des Figures 3.29a et 3.29b. (b) Coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction du champ AC pour un film PMN d'épaisseur 430 nm (Figure 2.26) à 242 Hz. 100

Figure 3.31: Déplacement du champ électrique (E_{shift}) en fonction de l'amplitude du champ appliqué à 123 Hz pour un film PMN (Figure 3.1b). E_{shift} est dérivé des mesures $P(t)$ vs. $E_{ac}(t)$ 101

Figure 3.32: Représentation schématique du mécanisme proposé pour expliquer le comportement de l'activité piézoélectrique induit par P_{self} dans les films PMN.....102

Figure 3.33: Déformations induites par les effets piézoélectriques (S_p) et électrostrictifs (S_e) en fonction de l'amplitude du champ AC à 170 Hz pour un film PMN

(Figure 3.1b).	103
Figure 3.34: Les deux courbes représentent les densités de courants pyroélectriques d'un film (Figure 2.26) et d'une céramique massive de PMN. La température de l'échantillon a suivi un cycle de forme triangulaire de fréquence 10 mHz avec une amplitude de 1°C en utilisant un élément de type Peltier.	104
Figure 3.35: (a) Variation du coefficient piézoélectrique d_{33} avec l'amplitude du champ AC à 360 Hz pour un film mince 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm). (b) Déformations induites par les effets piézoélectriques (S_p) et électrostrictifs (S_e) en fonction de l'amplitude du champ AC à 360 Hz.	105
Figure 3.36: Comportement de la déformation électrostrictive avec le champ électrique AC. Courbes de la déformation de forme hystérétique sous différents champs AC appliqués pour (a) un film PMN (Figure 3.1b) et (b) un film 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm). Les fréquences de E_{ac} pour (a) et (b) sont respectivement 246 et 360 Hz.	106
Figure 3.37: Coefficient piézoélectrique (d_{33}) en fonction de E_{dc} . Le champ AC (amplitude=5 kV/cm et $f=1$ kHz) utilisé pour ces mesures de d_{33} a été superposé à un champ DC variable.(a) film PMN et (b) films 0.9PMN-0.1PT d'épaisseurs respectives 770 et 700 nm.	107

FILMS MINCES FERROELECTRIQUE $PbTiO_3$

Figure 4.1: Structure cubique de la maille perovskite du $PbTiO_3$ dans sa phase paraélectrique	114
Figure 4.2: Transition de phase dans $PbTiO_3$ qui a une structure cubique dans la phase paraélectrique et tétragonale dans la phase ferroélectrique; T_c , température de Curie-Weiss, égale 490°C pour $PbTiO_3$; $a_T \leq a_c < c_T$.	116
Figure 4.3: Contribution des parois de domaines aux propriétés diélectriques et électromécaniques. Cas d'un réseau tétragonal où a_T et c_T sont les paramètres du réseau. (i) mouvement de paroi de domaines à 180° sous champ électrique contribue directement à la polarisation mais pas à la déformation. (ii) le mouvement des parois à non-180° sous champ électrique contribue à la fois à la polarisation et à la déformation (la distorsion tétragonale de la structure perovskite a été exagérée). Les flèches dans les domaines représentent la polarisation. La ligne pointillée indique la position originale de la paroi de domaines.	117

- Figure 4.4:** Spectres XRD d'un film PbTiO_3 d'épaisseur 100 nm cristallisé sur un substrat $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. L'acquisition "in situ" des spectres a été réalisée durant le chauffage (a) et le refroidissement (b). (*) signale la présence de pyrochlore.119
- Figure 4.5:** Image MEB de la surface du film PbTiO_3 , correspondant à la Figure 4.4, cristallisé à 600°C pendant 30 min.120
- Figure 4.6:** Spectre XRD d'un film PbTiO_3 d'épaisseur 260 nm et une image MEB de la surface d'un film PT ($t = 100$ nm). Les films ont été rapidement cristallisés à 650°C pendant 4 min sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 121
- Figure 4.7:** Image MET en champ clair de la surface d'un film PT. La taille des grains varie entre 100 et 500 nm. Dans les grains avec une orientation (100), la structure des domaines ferroélectriques à 90° est clairement visible. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)122
- Figure 4.8:** (a) Image en champ sombre d'un grain de PT de grande dimension. La structure des domaines est complexe: les différents jeux de domaines à 90° sont formés. (b) Figure SAED du grain de PT. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)122
- Figure 4.9:** Dépendance en température et en fréquence de la permittivité relative d'un film PbTiO_3 d'épaisseur 260 nm, cristallisé sur $\text{TiO}_2/\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. La mesure a été réalisée avec un champ $E_{ac}=4$ kV/cm.123
- Figure 4.10:** (a) Variation de la permittivité relative en fonction de l'amplitude du champ AC pour un film PbTiO_3 ($t = 260$ nm) à 340 Hz. (b) Comportement de la polarisation sous différents champs AC. Les mesures ont été réalisées à température ambiante.124
- Figure 4.11:** Evolution de la permittivité relative d'un film PbTiO_3 ($t=260$ nm), cristallisé sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, en fonction du champ électrique DC (l'amplitude du champ AC est égale à 5 kV/cm, fréq.=5 kHz).125
- Figure 4.12:** Courbe hystérétique du basculement de la polarisation en fonction de E_{ac} mesurée à température ambiante pour un film PbTiO_3 d'épaisseur de 260 nm.126
- Figure 4.13:** Déformation électrostrictive (S_e) en fonction de E_{ac} (fréq.=320 Hz). En utilisant une approximation linéaire pour S_e vs. E^2 aux champs $E_3 \leq 4 \times 10^6$ V/m, M_{11} peut être déterminé.127

- Figure 4.14:** Déformation totale sous différents champs AC (fréq.=320 Hz) pour un film PbTiO_3 ($t=260$ nm).127
- Figure 4.15:** Coefficient piézoélectrique (d_{33}) en fonction de E_{dc} pour un film mince PT de 260 nm. Le champ AC (amplitude=20 kV/cm et freq.=5 kHz) utilisé pour les mesures de d_{33} a été superposé à des champs DC variables: depuis un état vierge, des cycles hystérétiques unipolaire (a) et bipolaire (b) ont été réalisés. 128
- Figure 4.16:** (a) Comportements de la permittivité diélectrique relative et du coefficient piézoélectrique en fonction de l'amplitude du champ électrique AC normalisé à partir de la valeur mesurée sous la plus faible amplitude de champ pour un champ DC de 7.69 MV/m. (b) Coefficient piézoélectrique sous faibles champs AC. La flèche indique le champ seuil.....130
- Figure 4.17:** Comportements en fonction du temps de la permittivité et du coefficient piézoélectrique après l'application d'un champ électrique de 15.3 MV/m pendant 5 min.131

LISTE DES TABLEAUX

FILMS MINCES (1-x)PMN-(x)PT: ELABORATION ET ETUDE STRUCTURALE

Tableau 2.1: Paramètres d'hydrolyse des alcoxydes homoleptiques et hétéroleptiques .18

Tableau 2.2: Phases pyrochlores susceptibles de se former lors de l'élaboration du PMN[72]20

Tableau 2.3: Résumé des principaux substrats utilisés pour la croissance des films de (1-x)PMN-(x)PT25

PROPRIETES DIÉLECTRIQUES ET ELECTROMECHANIQUES DES FILMS MINCES (1-x)PMN-(x)PT

Tableau 4.1: Valeurs de M_{33} obtenues pour PMN et 0.9PMN-0.1PT sous forme de films minces et céramiques massives ainsi que les valeurs de ϵ' correspondantes (mesurées à température ambiante).93

Tableau 4.2: Valeurs de Q_{33} obtenues pour les films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT à température ambiante. Pour comparaison, les coefficients Q pour les matériaux massiques sont aussi rapportés.96

Tableau 4.3: Valeurs des coefficients piézoélectriques induits par un champ DC dans les films minces et céramiques massives PMN et 0.9PMN-0.1PT.108

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

AC	Courant alternatif (signal électrique variant avec le temps)
CSD	Procédé de dépôt de solution chimique
DC	Courant continu (signal électrique indépendant du temps)
DW	Paroi de domaine
EDS	Spectre d'énergie dispersive
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEMS	Microelectro-mechanical systems
MET	Microscopie électronique à transmission
OAC	groupe acétate (C_2H_3O)
OEt	groupe éthoxyde (C_2H_5O)
PMN	Magnoniobate de plomb $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
PT	Titanate de plomb $PbTiO_3$
PZT	Zirconate-titanate de plomb $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$
RTA	Rapid thermal annealing
STEM	Microscopie électronique à transmission en mode balayage.
STO _d	Titanate de strontium $SrTiO_3$, dopé 1 at.% Nb
XRD	Diffraction aux rayons X
2MOE	2 méthoxyethanol

A	Aire de l'électrode [m^2]
a_C	Paramètre de maille de la phase paraélectrique cubique [m]
a_T, c_T	Paramètre de maille de la phase tétragonale [m]
C	Capacité [F]
D_i	Déplacement diélectrique [C/m^2]
d_{ik}	Coefficient piézoélectrique [m/V]
$d_{33}^{(eff)}$	Coefficient piézoélectrique effectif longitudinal [m/V]
E_3, E_{ac}	Champs électriques [V/m]
E_0	Amplitude du champ AC [V/m]
E_{dc}	Champ électrique DC [V/m]
E_c	Champ coercitif [V/m]
P_r, P_s	Polarisations spontanée et rémanente [C/m^2]
Q_{ij}	Coefficient électrostrictif [m^4/C^2]
Q_{eff}	Coefficient électrostrictif effectif [m^4/C^2]
T_C	Température de Curie [$^{\circ}C$ ou K]

t	Epaisseur [m]
x_i	Déformation
x_s	Déformation spontanée
X_i	Contrainte [Pa]
X_{th}	Contrainte thermique [Pa]
$\delta_{(k\omega)}$	angle de phase de la k^{th} harmonique [degré]
ϵ_{ij}	Permittivité diélectrique [F/m]
ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide [8.854×10^{-12} F/m]
ϵ_r	Permittivité diélectrique relative
$\Delta\epsilon_{dc}$	Composante non-linéaire de la partie réelle de la permittivité sous champ DC

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 BUT DE LA RECHERCHE

Les propriétés électrostrictives des matériaux relaxeurs tels que $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) et leurs solutions solides associées au ferroélectrique PbTiO_3 (PT), ont fait l'objet, ces récentes années, d'études intensives pour leurs applications dans les actionneurs et les transducteurs. Caractérisés par d'intéressantes propriétés diélectriques, électrostrictives et piézoélectriques sous formes de monocristaux^[1, 2] et de céramiques massives,^[3-5] les films minces $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ sont promis à être des candidats potentiels pour différentes applications en microélectromécanique. L'intérêt pour les couches minces trouve ses racines dans le besoin croissant de miniaturisation des actionneurs électromécaniques, des transducteurs et des capteurs dans les domaines de la technologie, de la science et de la médecine.^[6] Les films minces relaxeur-ferroélectriques sont intéressants car ils montrent des coefficients de déformation électrostrictifs et piézoélectriques induits par le champ comparables à ceux obtenus dans les films minces de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, tout en ayant l'avantage d'avoir un comportement hystérétique très faible.^[7] D'un point de vue fondamental, les différences dans les comportements des films minces et des matériaux massiques pourront apporter des informations importantes sur les mécanismes des phénomènes relaxeurs.

Les films minces $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ sont difficiles à préparer. Cette complexité augmente avec la teneur en PMN. Avant cette étude et malgré plusieurs tentatives, aucun groupe n'a rapporté la préparation des films purs PMN, les propriétés électromécaniques des films $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ et n'a traité les propriétés diélectriques de façon approfondie. Seules quelques

mesures diélectriques (de permittivité, le plus souvent à température ambiante, et de polarisation) avaient été réalisées.^[8-13] Mais aucune d'entre elles illustre un comportement relaxeur dans les films minces PMN.

Le but de cette thèse est d'examiner en détail les conditions de préparation par voie sol-gel des films minces relaxeur-ferroélectriques, d'étudier leurs propriétés électromécaniques et de vérifier si les propriétés relaxeur-ferroélectriques dans les films sont comparables à celles des matériaux massiques de même composition. Dans le cas contraire, nous essaierons d'expliquer les différents comportements et apporterons des explications à certains mécanismes relaxeurs.

Afin d'éviter toutes interprétations phénoménologiques erronées, la caractérisation et l'étude des propriétés diélectriques et électromécaniques des films minces requièrent des couches de qualités reproductibles.

Le chapitre 1 résume les propriétés des matériaux relaxeurs et définit les relations électromécaniques de base utilisées dans cette thèse.

Dans un premier temps (chapitre 2), nous allons présenter la préparation et la cristallisation des films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT. Nous allons démontrer l'importance de contrôler d'une part, le processus de fabrication de ces précurseurs et d'autre part, la nucléation et la croissance de la phase perovskite par des couches de nucléation. Les stratégies adoptées se révéleront prépondérantes pour l'obtention de films sans seconde phase.

La deuxième partie du travail (chapitre 3) rassemble les résultats des caractérisations des propriétés diélectriques et électromécaniques des films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT. Les résultats obtenus seront comparés à ceux des matériaux massiques. Du fait de la faible épaisseur des films, nous allons décrire des comportements physiques inédits de ces matériaux relaxeurs sous des conditions jamais appliquées pour les céramiques et monocristaux. Les différences dans les comportements seront expliquées en terme de comportement des régions polaires soumis à des amplitudes de champs électriques très élevées.

Une dernière partie (chapitre 4) présentera en détail la fabrication, propriétés diélectriques et électromécaniques des films minces PbTiO_3 (PT). La connaissance approfondie de ce matériau est essentielle pour une meilleure compréhension et modélisation des propriétés des solutions solides $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$ et $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$. Malgré l'importance du PT comme un membre final des solutions solides énumérées précédemment ainsi que pour la classique PZ-PT, les propriétés électromécaniques des films PT sont méconnues. L'étude de la non-linéarité des réponses diélectriques et piézoélectriques, mettra en évidence la contribution des parois de domaines dans les propriétés électromécaniques des films minces.

1.2 RELAXEUR FERROÉLECTRIQUES

1.2.1 Description de la structure perovskite

Le terme perovskite a été utilisé pour dénommer un minéral précis, le titanate de calcium, CaTiO_3 , en l'honneur du minéralogiste russe Perovskii qui l'a découvert. Aujourd'hui, il désigne toute une classe de composés qui possèdent le même arrangement atomique. La formule générale de la structure perovskite simple est ABO_3 où A est un cation de valence 1 à 3 et B un cation de valence 3 à 6. La structure est illustrée par la Figure 1.1. Elle sera discutée en détail dans le chapitre 4.

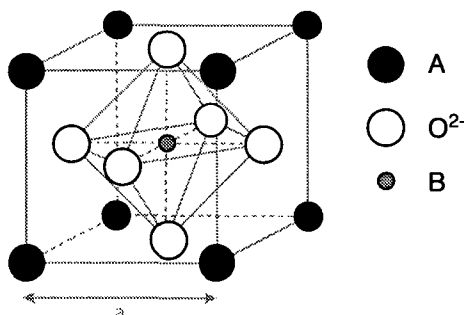


Figure 1.1: Structure cubique de la maille perovskite cubique ABO_3

L'effet relaxeur apparaît généralement dans des compositions ou solutions solides pour lesquelles un site cristallographique au moins est occupé par deux cations de valences différentes. Néanmoins, il peut exister des composés relaxeurs comme par exemple $(\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ^[14] où les cations sur le même site ont la même valence. La distribution des cations sur un même site est un facteur déterminant sur les propriétés des perovskites complexes.

types de structures	exemples de composés
$(\text{A}'_y\text{A}''_{1-y})\text{BO}_3$	$(\text{K}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$ [KLT] $(\text{K}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3$ [KNT]
$(\text{A}'_y\text{A}''_{1-y})(\text{B}'_x\text{B}''_{1-x})\text{O}_3$	$(\text{Pb}_{1-3y/2}\text{La}_y)(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [PLZT]
$\text{A}(\text{B}'_xB''_{1-x})\text{O}_3$	$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [PZN] $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ [PST]

L'essentiel des composés relaxeurs sont des perovskites complexes à base de plomb de formule générale $A(B'_x B''_{1-x})O_3$. La structure de ces composés peut être obtenue sous forme ordonnée ou désordonnée. L'ordre concerne le sous-réseau cationique B. Le degré d'ordre joue un rôle déterminant sur les propriétés physiques du matériau. En effet, il est possible de corréler l'ordre cationique et la formation d'une phase relaxeur; le phénomène de relaxation est observé pour les composés désordonnés.^[15] La distribution des cations sur le site B dépend des rayons ioniques et des charges entre les cations B' et B''.^[16]

Pour le cas des structures $A(B'_{1/3} B''_{2/3})O_3$, les composés tels que $Ba(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ et $Sr(In_{1/3} Ta_{2/3})O_3$ présentent un ordre parfait 1:2.^[17] Il est décrit comme l'empilement d'un plan $\{111\}$ occupé par des cations B' et deux plans $\{111\}$ de cations B''. En revanche, pour les composés perovskites à base de plomb, aucune structure présentant cet ordre cationique 1:2 n'a été découverte jusqu'à aujourd'hui. Toutes les structures connues sont désordonnées à longue distance. Néanmoins, dans ces composés $Pb(B'_{1/3} B''_{2/3})O_3$, il a été proposé que des zones d'ordre 1:1 existent localement. Cet ordre à courte distance dans le $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ (PMN) fera l'objet d'une étude dans ce travail.

1.2.2 Propriétés du $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$: généralités

1.2.2.1 Comportement diélectrique

Les relaxeurs sont définis comme des matériaux qui présentent un pic large et diffus de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température. Ce pic décroît en intensité et se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente. Aux températures inférieures à la température où la permittivité est maximum (T_{max}), la partie réelle de la permittivité décroît en intensité avec l'augmentation de la fréquence. La partie imaginaire de la permittivité diélectrique montre une dépendance en fréquence aux températures supérieures à T_{max} . Sa valeur augmente avec la fréquence (Fig. 1.2). Pour des températures comprises entre T_{max} et 600 K, la permittivité diélectrique dévie de la loi de Curie-Weiss. Mais au dessus de 600 K, elle suit cette loi.^[18]

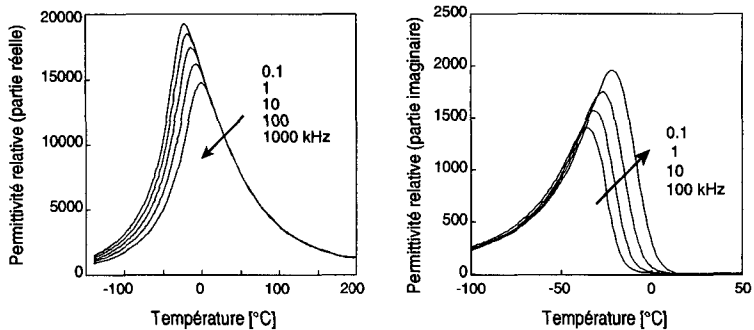


Figure 1.2: Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique à différentes fréquences en fonction de la température pour une céramique massive de PMN.

1.2.2.2 Absence de transition de phase

Le PMN ne montre pas de transition spontanée dans un état ferroélectrique. Des études structurales par diffraction des rayons X (XRD) et neutrons ont montré que sa structure reste cubique en moyenne jusqu'à basse température. Des études optiques ne mettent pas en évidence d'anisotropie de l'indice de réfraction à basse température.^[19] L'ordre polaire à longue portée (caractéristique des ferroélectriques) n'est pas observé. Néanmoins, un ordre polaire à courte distance a été mis en évidence sur des poudres de PMN par diffraction des rayons X à haute résolution.^[20] Il se manifeste à basse température, dans les diagrammes de diffraction, par de l'intensité diffuse concentrée aux pieds des pics de Bragg ou par l'apparition de raies très larges absentes dans la phase haute température. Ce phénomène a été interprété par la présence de régions polaires de faible longueur de cohérence (100 Å à 5K) au milieu d'une matrice non polaire.^[21] L'observation du PMN par microscopie électronique à transmission (TEM) a révélé que sa structure se compose de zones d'ordre chimique (de taille nanométrique) dans une matrice désordonnée dans lesquelles les ions Mg^{2+} et Nb^{5+} seraient ordonnés de façon 1:1 sur le site B.^[22-24] Ce sujet fera l'objet d'une étude dans ce travail.

1.2.2.3 Transition de phase ferroélectrique induite par le champ électrique

Dans les relaxeurs, l'ordre polaire à longue portée peut être induit par l'application d'un champ électrique statique: sa valeur doit être supérieure à celle d'un champ seuil. Lorsque ce champ est coupé, l'ordre polaire disparaît si la température est supérieure à une température critique ($T_d \approx 210$ K) inférieure à T_{max} . Par contre, la polarisation reste stable tant que $T < T_d$. Alors que dans les ferroélectriques la polarisation disparaît brutalement à la température de transition, la température T_d , dans les relaxeurs, correspond au passage d'un ordre polaire à longue portée à un ordre polaire local. La polarisation est alors observée pour des températures

supérieures à T_d et une faible rémanence pour $T > T_d$.^[25] La Figure 1.3 illustre le comportement de la polarisation en fonction du champ électrique suivant trois orientations cristallographiques d'un monocristal PMN à trois températures différentes. A fur et à mesure que la température diminue, la réponse de la polarisation devient progressivement hystérétique.

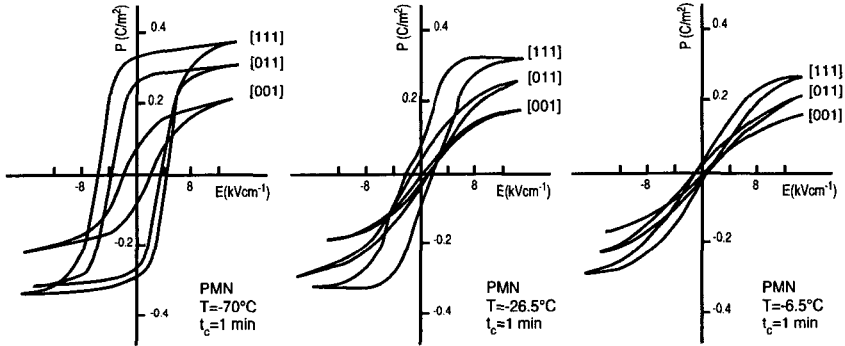


Figure 1.3: Comportement de la polarisation en fonction du champ électrique pour trois orientations cristallographiques d'un monocristal PMN et à trois températures différentes.^[26]

La transition de phase dans le PMN a été observée par des mesures diélectriques dans les céramiques et dans les monocristaux (pour autant que le champ électrique soit appliqué selon une direction $[110]$ ou $[111]$ du monocristal).^[27-31] Par exemple, elle ne sera induite dans un monocristal de PMN orientée $[111]$ que si le champ statique appliqué dans cette direction est supérieur à $1,7\text{kV/cm}$; pour une céramique, ce champ seuil a une amplitude de l'ordre de 4kV/cm . Cette transition de phase se manifeste sous la forme d'une anomalie dans le comportement de la permittivité en fonction de la température dont la température caractéristique est indépendante de la fréquence.

Des études en diffraction X ont montré que lorsque le champ est appliqué, un dédoublement des raies (330) et (222) , synonyme d'un changement de symétrie, apparaît et par conséquent une transition de phase est induite.^[27, 32, 33] N. de Mathan a mis en évidence la symétrie rhomboédrique de la phase polaire induite sous champ sur une céramique de PMN.^[34]

1.2.2.4 Modèles d'interprétation de la transition de phase diffuse

La similarité des relaxeurs envers les matériaux ferroélectriques a inévitablement conduit à une évolution des interprétations théoriques basées sur le phénomène ferroélectrique. Le comportement relaxeur dans les perovskites complexes a été pour la première fois identifié dans les années 1950 par Smolensky et son équipe.^[35] Il proposa que ce large pic de la permittivité en fonction de la température était dû à une transition ferroélectrique diffuse. Il

associa la nature diffuse avec un désordre cristallin qui crée une distribution de la composition autrement dit de l'occupation du site cationique B. Ceci entraîne une distribution spatiale des températures de Curie. La relaxation diélectrique peut être introduite par extension de ce modèle en incluant des fluctuations locales entre les phases ferroélectriques et paraélectriques.^[36] Cependant, ce modèle ne rend compte que de la forme du pic de la permittivité diélectrique en fonction de la température. Il ne permet pas de rendre compte de la dispersion diélectrique en fréquence caractéristique principale des relaxeurs en général.

Depuis, plusieurs modèles ont été présentés. Le modèle superparaélectrique, proposé par Cross,^[37] considère les relaxeurs comme un ensemble de régions polaires non interactives entre elles et séparées par une barrière de potentiel due à l'anisotropie. Chacune d'entre elles se comporte comme un ferroélectrique classique ayant plusieurs états d'orientation possible de la polarisation locale P_s . La hauteur de la barrière du potentiel est proportionnelle au volume des régions polaires. Ainsi, pour des régions polaires de petite taille (nanométrique), la direction de la polarisation locale peut être réorientée sous l'effet des fluctuations thermiques. Au dessus de T_{\max} , la grande susceptibilité de réorienter la polarisation de ces régions avec l'application d'un champ, est apparentée à une permittivité importante qui croît lorsque la température décroît. Cependant, en dessous de T_{\max} , la diminution des fluctuations de la polarisation résulte dans un collapsus dépendant en fréquence de la permittivité avec la diminution de la température.

Pour expliquer le ralentissement des phénomènes dynamiques observés à basse température, Viehland *et al.* supposent que les régions superparaélectriques interagissent à courte distance.^[38] Ils modélisent l'évolution de la température T_{\max} en fonction de la fréquence en utilisant la relation de Vögel-Fulcher décrivant habituellement le comportement dans les verres de spins. Cette description a été proposée par analogie avec les verres de spins magnétiques. Ce modèle suppose que les régions polaires soient homogènes sur environ 50 Å et que leur taille n'évolue pas avec la température. Les propriétés du PMN sont alors expliquées par l'apparition de corrélations entre ces régions avec la température. L'augmentation des corrélations conduit à un phénomène de gel. Le phénomène de relaxation est attribué à une distribution de tailles des corrélations polaires.

Kleeman *et al.* réfutent le modèle de verre dipolaire de Viehland et la notion de gel sous jacente.^[39] Son argument contre la notion de gel est l'observation de pulses de Barkhausen, détectées optiquement par des mesures de biréfringence à 221 K dans un cristal de PMN, lors du renversement de la tension de polarisation. Ils les interprètent comme le désancrage brutal des parois séparant les nanodomains polaires. Cette structure en nanopolaires est interprétée comme étant due à la présence de champs électriques statiques aléatoires. En effet, le PMN est caractérisé par une forte inhomogénéité chimique liée à une distribution aléatoire des ions hétérovalents Mg^{2+} et Nb^{5+} générant des charges d'espace. A celles-ci viennent s'ajouter celles des zones ordonnées Mg/Nb 1:1, correspondant à des zones chargées négativement,

lesquelles sont alors des sources plus intenses qui viennent renforcer les champs aléatoires locaux statiques. Ces champs aléatoires seraient responsables du ralentissement des phénomènes dynamiques observés lors de la diminution de la température.

La dispersion diélectrique sous l'effet d'un champ électrique alternatif est généralement associée à la réorientation des moments dipolaires. Cependant, Tagantsev et Glazounov ont montré que le modèle précédemment mentionné n'était pas cohérent avec la non-linéarité de la réponse diélectrique du PMN.^[40] Glazounov^[41] attribue la réponse diélectrique des relaxeurs au mouvement des parois d'interphase entre les régions polaires et la matrice non-polaire. Ces parois sont susceptibles d'être ancrées par un environnement de champs aléatoires. En l'absence de champ, la polarisation spontanée des régions polaires possède une orientation fixée, qui ne change pas sous l'effet d'une stimulation thermique. Si un champ alternatif externe de faible intensité est appliqué, la réponse des régions polaires est produite par la vibration de la paroi d'interphase. Le changement de l'orientation de la polarisation P_s ne peut se produire que lorsque le champ externe est important. Ce processus s'accompagne d'une croissance volumique des régions polaires par coalescence entre régions polaires voisines. Enfin, à la limite supérieure du champ électrique, tout le volume du cristal est occupé par la phase polaire.

Tous les modèles peuvent expliquer la linéarité de la réponse diélectrique et sa distribution en fréquence. Comme a montré Glazounov, la principale différence, surtout entre ces deux derniers modèles, devrait être dans la description de la réponse diélectrique non-linéaire. Il est à noter qu'un modèle " Spherical-Random-Bond-Random-Field" (SRBRF) a été récemment proposé par le groupe de R. Blinc. Ce modèle tient compte à la fois du modèle des verres de dipôles (Random Bond) et celui des champs aléatoires (Random Field).^[173]

1.2.3 Solutions solides ferroélectriques relaxeurs: $(1-x)PMN-(x)PT$

1.2.3.1 Généralités

Initialement, l'étude des solutions solides $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(x)PbTiO_3$ abrégées $(1-x)PMN-(x)PT$ avait pour objectif la synthèse de matériaux présentant des maxima de permittivité diélectrique à des températures supérieures à celles du PMN. Si la substitution par le titane décale comme prévu la température du maximum de la permittivité diélectrique, elle modifie profondément le comportement diélectrique du matériau. En effet, d'un matériau de type relaxeur avec un pic de permittivité diélectrique diffus pour les faibles concentrations en PT, on passe progressivement à un matériau ferroélectrique, avec un pic de moins en moins diffus et dispersif en fréquence, puis à un matériau ferroélectrique classique.^[23] La Figure 1.4 illustre cette évolution du comportement de la permittivité diélectrique dans le cas de céramiques massives de compositions différentes.

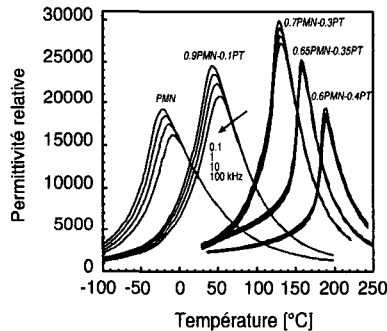


Figure 1.4: Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température et de la fréquence pour des céramiques de concentrations en PT différentes. Ces céramiques ont été élaborées au laboratoire par Dr. S. Gentil.

Deux domaines de concentration présentent un intérêt pratique particulier. (i) Les composés dont la concentration en PT est inférieure à 15%, présentent des propriétés électrostrictives, associées à de fortes valeurs de permittivité diélectrique à température ambiante et l'absence d'hystérèse, particulièrement intéressants dans les systèmes nécessitant un contrôle précis du déplacement. Les déformations mesurées sont comparables à celles obtenues dans les matériaux piézoélectriques (de l'ordre de 10^{-3}).^[42] (ii) Les compositions comprennent entre 30 et 40% de PT (région morphotropique) présentent des propriétés diélectriques et piézoélectriques maximales.

1.2.3.2 Aspects structuraux

D'un point de vue structural, des études par TEM montrent que la substitution par le Ti modifie la distribution des cations sur le site B de la perovskite.^[43] Dans le PMN, un cliché de diffraction d'électrons laisse apparaître des tâches de surstructures correspondant à des régions ordonnées 1:1 chimiquement où la maille de PMN se dédouble. La taille des domaines ordonnés diminue lorsque le taux de PT augmente, ce qui s'expliquerait par la valence du titane (Ti^{4+}) intermédiaire. La déstabilisation de la matrice s'accroît avec l'augmentation du taux de PT. L'ajout de PT, en concentration suffisante ($\geq 14\%$ d'après Noblanc^[44]), induit une transition de phase qui conduit à un ordre polaire à longue portée dans lequel un ordre polaire plus local, et surtout de symétrie différente, peu continuer d'exister et cela en parallèle des zones d'ordre chimique. Noblanc propose un diagramme de phase du système binaire PMN/PT tenant compte des transitions structurales (Fig. 1.5) et des phénomènes diélectriques. Des affinements plus récents ont montré que la région morphotropique était composée d'une phase monoclinique et non pas d'un mélange de phases rhomboédrique et tétragonale.^[45]

]

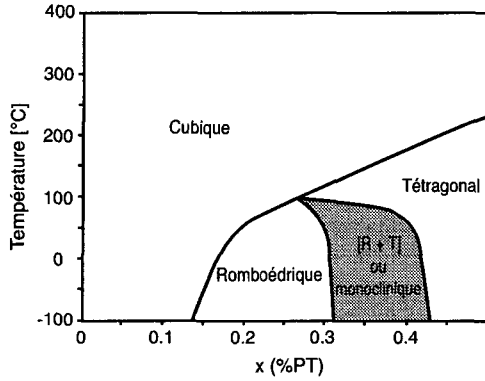


Figure 1.5: Diagramme de phases partiel du système binaire PMN/PT⁽⁴⁴⁾; les lignes continues représentent les transitions de phases structurales (R+T: rhomboédrique + tétragonal).

1.3 RELATIONS BASIQUES ET DÉFINITIONS

1.3.1 Réponse diélectrique

Lorsqu'un champ électrique E_j (V/m) est appliqué à un matériau (isolant et polarisable), un dipôle électrique par unité de volume est induit. Connue sous le nom de polarisation diélectrique P_i (C/m²), il est exprimé comme:

$$P_i = \chi_{ij} E_j, \quad (1.1)$$

où χ_{ij} (F/m) est la susceptibilité diélectrique. La densité de charge surfacique est définie par le déplacement diélectrique D_i (C/m²) comme suit:

$$D_i = \epsilon_0 E_i + P_i, \quad (1.2)$$

où ϵ_0 (8.854×10⁻¹² F/m) est la permittivité du vide. Grâce aux équations (1.1) et (1.2):

$$D_i = \epsilon_0 E_i + \chi_{ij} E_j = \epsilon_0 \delta_{ij} E_j + \chi_{ij} E_j = (\epsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij}) E_j = \epsilon_{ij} E_j, \quad (1.3)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker ($\delta_{ij}=1$ pour $i=j$, $\delta_{ij}=0$ pour $i \neq j$) et ϵ_{ij} (F/m) la permittivité diélectrique. Pour la plupart des matériaux ferroélectriques $\chi_{ij} \gg \delta_{ij} \epsilon_0$ et $\epsilon_{ij} \approx \chi_{ij}$ donc $D_i \approx P_i$. En pratique, la permittivité diélectrique relative, $\kappa_{ij} = \epsilon_{ij}/\epsilon_0$, aussi connue comme

constante diélectrique du matériau, est plus souvent utilisée que la permittivité diélectrique.

Grâce à des arguments thermodynamiques, il est possible de montrer que ϵ_{ij} (et aussi χ_{ij}) est un tenseur symétrique (i.e. $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$). En général, la polarisation montre une dépendance non-linéaire en fonction du champ dans laquelle χ_{ij} et ϵ_{ij} dans Eq. (1.1) et (1.3) peuvent être représentées comme des paramètres dépendants du champ.

1.3.2 Piézoélectricité

La piézoélectricité et l'électrostriction sont des effets de couplages électromécaniques.^[46] Un matériau est piézoélectrique si une direction de polarisation peut être développée sous un champ électrique ou/et par l'application d'une contrainte mécanique. L'effet piézoélectrique n'existe que pour les matériaux non-centrosymétriques et n'appartenant pas au groupe ponctuel 432.

L'effet piézoélectrique direct est défini comme la relation linéaire entre la contrainte mécanique X_i (N/m²) appliquée à un matériau piézoélectrique et la densité de charge résultante D_i . Ces matériaux piézoélectriques peuvent également se déformer (x_k) sous l'effet d'un champ électrique E_j : effet piézoélectrique inverse.

Les effets piézoélectriques direct et inverse peuvent être décrits par les relations suivantes:

$$D_i = d_{ik} X_k + \epsilon_{ij}^X E_j, \quad (1.4)$$

$$x_k = s_{kl}^E X_l + d_{ik} E_i, \quad (1.5)$$

où la notation matricielle est utilisée, $kl = 1...6$, et $ij = 1...3$; d_{ik} (m/V or C/N) sont les coefficients piézoélectriques (direct et inverse) et s_{kl}^E (m²/N) sont les complaisances élastiques du matériau.^[47]

1.3.3 Pyroélectricité

Les matériaux pyroélectriques (ou polaires) possèdent un moment dipolaire même en l'absence d'un champ électrique externe. La polarisation associée avec la formation spontanée d'un moment dipolaire est appelée polarisation spontanée (P_s). Le changement de la polarisation spontanée avec la température définit l'effet pyroélectrique. Sous contrainte et champ électrique constants, le coefficient pyroélectrique p_i (C m⁻² K⁻¹) est égal à:

$$P_i = \left(\frac{\partial P_{s,i}}{\partial T} \right)_{\alpha, E} \quad (1.6)$$

L'équation (1.6) peut être écrite sous la forme suivante:

$$D_i = \Delta P_{s,i} = p_i \Delta T \quad (1.7)$$

où D_i est la densité de charge surfacique induite dans le matériau par la variation de température (ΔT).

La polarisation spontanée ne peut exister que dans les matériaux qui possèdent un unique axe polaire. Seulement 10 groupes ponctuels de la classe des non-centrosymétriques permettent l'existence de la pyroélectricité. Ces 10 groupes ponctuels polaires comprennent: le groupe triclinique, 1, les groupes monocliniques 2 et m, le groupe orthorhombique mm2, les groupes tétraonaux 4 et 4mm, les groupes trigonaux 3 et 3m, les groupes hexagonaux 6 et 6mm. Tous les matériaux pyroélectriques sont piézoélectriques.

1.3.4 Electrostriction

L'effet électrostrictif, présent dans tous les matériaux quelque soit leurs symétries, est un couplage non-linéaire entre la déformation x_{ij} , soit le champ électrique E_i soit la polarisation induite P_i (C/m^2). Il est défini par:

$$x_{ij} = M_{ijmn} E_m E_n \quad (1.8)$$

ou par:

$$x_{ij} = Q_{ijmn} P_m P_n, \quad (1.9)$$

où M_{ijmn} (m^2/V^2) et Q_{ijmn} (m^4/C^2) sont les coefficients électrostrictifs. A partir des équations (1.1), (1.8) et (1.9) M_{ijmn} et Q_{ijmn} sont liés par:

$$M_{ijpq} = \chi_{mp} \chi_{nq} Q_{ijmn} \quad (1.10)$$

Dans les matériaux ferroélectriques, la polarisation sous champs très grands est une fonction non-linéaire du champ électrique. Des résultats expérimentaux ont montré que, par exemple pour les solutions solides $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$, l'équation (1.8) n'était valide que pour des champs faibles alors que l'équation (1.9) était toujours vérifiée. Ceci suggère que l'équation (1.9) est plus consistante pour décrire l'effet électrostrictif dans les matériaux diélectriquement non-linéaires.

Prenons maintenant le cas où un fort champ DC et un faible champ AC sont appliqués simultanément sur un matériau non-piézoélectrique. Pour simplifier, nous omettrons les indices des tenseurs; l'équation (1.8) devient alors:

$$\chi = M(E_{dc} + E_{ac})^2 = ME_{dc}^2 + 2ME_{dc}E_{ac} + ME_{ac}^2 \quad (1.11)$$

Le terme $(2ME_{dc})E_{ac}$ se comporte comme un effet piézoélectrique avec $d=2ME_{dc}$. C'est à dire que la déformation est linéaire par rapport au champ AC et change de signe avec la direction du champ. Puisque tous les matériaux montrent un effet électrostrictif, lorsqu'un champ DC est appliqué, tous présentent un effet piézoélectrique sous un champ AC externe. A partir d'un point de vue de symétrie, il n'est pas difficile de voir qu'une combinaison "matériau + champ DC" soit non-centrosymétrique. Dans la plupart des matériaux, cet effet piézoélectrique induit est très faible. Cependant, les matériaux relaxeurs-ferroélectriques comme PMN font exception à la règle et montrent un effet piézoélectrique induit très important.^[48]

CHAPITRE 2

FILMS MINCES (1-x)PMN-(x)PT: ÉLABORATION ET ÉTUDE STRUCTURALE

Les films minces (1-x)PMN-(x)PT sont difficiles à préparer. Cette complexité augmente avec la teneur en PMN. Avant ce travail et malgré plusieurs tentatives, aucun groupe n'a rapporté la préparation des films purs PMN. Dans cette recherche, les films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT sont déposés à partir de solutions de précurseurs obtenues par la voie dite "sol-gel". L'utilisation de cette méthode chimique s'est avérée un excellent choix pour obtenir des films de bonne qualité en terme de microstructure, de propriétés diélectriques et électromécaniques. Nous allons démontrer, dans ce chapitre, l'importance du contrôle du processus de fabrication de ces précurseurs. Les stratégies adoptées se révéleront prépondérantes pour l'obtention d'une phase perovskite sans seconde phase. Malgré la complexité des phénomènes chimiques, des études préliminaires dévoileront certains aspects de la réactivité des alcoxydes formés. La préparation de céramiques massives PMN et 0.9PMN-0.1PT permettra d'une part de valider la qualité de nos solutions de précurseurs, et d'autre part de comparer les propriétés diélectriques et électromécaniques (chapitre 3) des films minces et des matériaux massiques.

Afin d'éviter toutes interprétations phénoménologiques erronées, la caractérisation et l'étude des propriétés diélectriques et électromécaniques des films minces requièrent des couches de qualité reproductible. Les différents paramètres employés pourront ainsi être comparés et leurs effets interprétés. Ce chapitre relate également la fabrication des films de PMN et 0.9PMN-0.1PT. Un effort important a été entrepris afin d'optimiser la qualité de ces

couches. La croissance de la phase perovskite sous forme de films polycristallins sur silicium et monocristallins, sans seconde phase, a été réalisée avec succès. Les limites d'utilisation d'une électrode inférieure en platine seront mises en évidence. Le rôle des couches de nucléation dans le contrôle de l'orientation cristallographique, de la microstructure des films minces et surtout de la croissance d'une phase pure perovskite, sera clairement illustré dans ce chapitre. L'étude structurale de ces films sera développée. La présence de zone ordonnées dans une matrice désordonnée montre que le PMN sous forme de film minces possède des caractéristiques structurales similaires au PMN sous sa forme massive.

2.1 INTRODUCTION ET REVUE DE LITTÉRATURE

2.1.1 Le procédé Sol-Gel

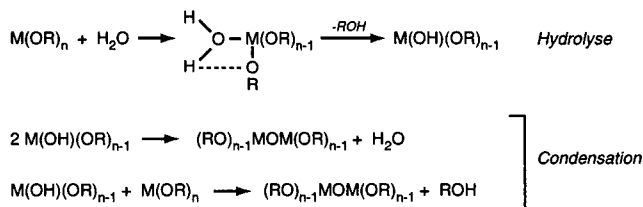
La chimie du procédé sol-gel^[49] consiste en une réaction de polymérisation inorganique effectuée en solution aqueuse ou organique à partir de composés moléculaires ou ioniques. Suivant les conditions expérimentales utilisées et grâce aux propriétés rhéologiques des sols ou des gels, il est possible d'obtenir sélectivement la formation de films, de membranes, de fibres ou de poudres de granulométrie contrôlée.

Le terme "procédé sol-gel" est aujourd'hui largement utilisé pour décrire la synthèse d'oxydes inorganiques. Conçue dans les années 1950,^[50] cette méthode n'a attiré l'attention qu'au début des années 1980. La formation de films minces par voies chimiques est principalement basée sur des conversions hydrolytiques ou pyrolytiques des précurseurs. Le développement du procédé de dépôt de solution chimique (CSD) pour les films minces de structure perovskite date du milieu des années 1980.^[51, 52] En assurant un contrôle de la stoechiométrie, cette technique, peu onéreuse et dont les cycles de fabrication sont très rapides, a pour avantage d'être compatible avec la technologie de fabrication des semiconducteurs.

La chimie du procédé sol-gel est basée sur l'hydroxylation et la condensation de précurseurs moléculaires. Deux voies sont généralement décrites dans la littérature. Elles varient selon si le précurseur est une solution aqueuse d'un sel minéral ou s'il provient d'un composé organométallique. La première voie, connue sous le nom de précipitation ou coprecipitation, est employée principalement pour des milieux aqueux homogènes utilisant des sels minéraux (chlorures, nitrates, oxalates...). Grâce à un pH approprié, des hydroxydes simples ou mixtes insolubles précipitent et évoluent vers des oxydes hydratés. La préparation d'oxydes sous forme de poudre telle que BaTiO_3 , PbTiO_3 ^[53, 54] et $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ^[55, 209] peut être effectuée par cette méthode. Cependant, certains problèmes tels que la présence d'impuretés ioniques dues aux contre-ions ainsi qu'une distribution large des tailles

de particules, limitent l'utilisation de cette voie dans le cadre du développement de matériaux voués aux hautes technologies. La seconde méthode permet de remédier à certains de ces inconvénients, notamment la présence d'impuretés ioniques. Les précurseurs d'oxydes métalliques les plus utilisés sont des composés qui contiennent déjà une liaison métal-oxygène (M-O) comme les alcoxydes $[M(OR)_n]_m$ (n =degré d'oxydation, m =complexité moléculaire). Leurs utilisations confèrent à cette seconde voie une plus grande souplesse dans la synthèse d'oxydes et permet d'envisager l'élaboration de composés difficile à réaliser par la première méthode.^[49, 56]

Les alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ sont des précurseurs de choix pour l'obtention d'oxydes. Leur principal intérêt réside dans leur aptitude à former des solutions homogènes dans des conditions très variées et en présence d'autres alcoxydes ou dérivés métalliques. La formation d'alcoxydes hétérométalliques rend compte de l'homogénéité des solutions à l'échelle moléculaire. L'hydrolyse des alcoxydes métalliques est extrêmement facile et conduit à la formation d'hydroxydes solvatés ou d'oxydes. Le mécanisme de l'évolution de l'oligomère $[M(OR)_n]_m$ au réseau d'oxyde macromoléculaire $[M_2O_n]_\alpha$ reste très difficile à étudier. Après l'hydrolyse initiale due à l'attaque nucléophile du centre métallique par l'eau, l'hydroxyalcoxyde subit des réactions en chaîne de polycondensations avec lui même ou avec l'alcoxyde de départ (réaction cinétiquement favorisée):

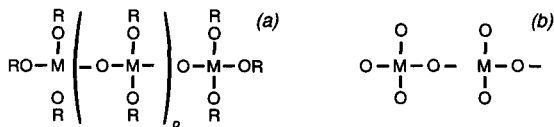


Les réactions d'hydrolyse-condensations sont gouvernées par de nombreux facteurs. Le tableau 2.1 résume les différents paramètres qui gouvernent les vitesses d'hydrolyses des alcoxydes homoleptiques et hétéroleptiques.^[57] Un composé est dit homoleptique si, dans sa sphère de coordination, les ligands sont des groupes alcoxydes; il est dit hétéroleptique si des ligands ont des sites donneurs oxygénés (acétate, β -dicétonate, hydroxyde, oxyde) ou non oxygénés (alkyle, halogénure...). L'hydrolyse est généralement favorisée par l'électropositivité du métal, ce qui rend les alcoxydes métalliques beaucoup plus hydrolysables que ceux des non-métaux (Si, P...).

Tableau 2.1: Paramètres d'hydrolyse des alcoxydes homoleptiques et hétéroleptiques

1. Electronegativité du métal et polarité des liaisons M-O-C
2. Nature du groupe alcoxo R:
 - modifie la complexité moléculaire
 - la vitesse augmente avec la longueur de la chaîne
 - sensibilité à l'hydrolyse: $R_{\text{tertiaire}} > R_{\text{secondaire}} > R_{\text{primaire}}$; OR > OSiR₃
3. pH (catalyse basique ou acide)
4. Nature du solvant et concentration
5. Température
6. Degré d'hydrolyse h ($h = [H_2O]/[M(OR)_n]$)
7. Précurseurs modifiés $M(OR)_{n-x}Z_x$ ($Z = OH, OAc, \beta\text{-dik}, \text{etc...}$)
 - la vitesse diminue avec la fonctionnalité du précurseur (nombre de groupes OR)
 - et l'augmentation du nombre de coordinations du métal
 - la sensibilité à l'hydrolyse (OR > OAc > $\beta\text{-dik}$)

Les réactions de polymérisation conduisent, dans un premier temps, à des chaînes métaloxydes (a) ou à des réseaux de polymères en 2 ou 3 dimensions (b) pour finalement former l'oxyde correspondant.^[57]



Le séchage du gel est un processus complexe dans lequel la phase liquide est extraite de la matrice solide. Le rétrécissement est provoqué entre autre par des forces osmotiques et capillaires. Durant le séchage, le gel se fissure à cause de l'apparition et du développement de contraintes induites principalement par un gradient de pression. Afin de minimiser ces contraintes, des additifs chimiques peuvent être utilisés pour contrôler le processus de séchage.^[58]

Pour élaborer un film, il est préférable d'utiliser un sol de faible viscosité. Ainsi, les clusters ne seront pas volumineux et entremêlés. Après le dépôt des films, les clusters sont en contact par une rapide évaporation du solvant qui permet la formation de liaisons réticulées dans un temps très court.^[59, 60] Par conséquent, si l'on compare un gel massif et un film, élaborés avec le même sol, le film est plus dense avec des tailles de pores inférieures à celles obtenues dans le gel. En fait, comme dans le cas de polymères organiques linéaires, la gélification n'est pas nécessaire pour former un film rigide sec. En minimisant la réticulation, il est possible d'arranger de façon compacte les polymères de précurseurs afin que le départ des groupements organiques laissent des pores de taille moléculaire.^[61] Les connexions peuvent être contrôlées par des modifications organiques (comme l'utilisation d'agent complexant) ou par adjonction de quantités précises d'eau utilisées pour l'hydrolyse.

La sélection des réactifs initiaux est dictée par des considérations de solubilité et de réactivité ainsi que par le type de solution de précurseurs désiré. La stratégie utilisée devra

définir les propriétés de la solution telles que par exemple le degré d'homogénéité et de réactivité, le type et le nombre de ligands à modifier, la taille, la structure et la morphologie du précurseur. La synthèse de la solution devra aussi déterminer les espèces métalliques à faire interagir afin de favoriser la formation d'un réseau homogène au profit de phases inorganiques individuelles. D'autres paramètres doivent être aussi considérés comme la température de pyrolyse des groupes organiques, la perte de masse associée à la formation de l'oxyde, le comportement de la densification et de la cristallisation ainsi que les contraintes développées dans le film.

A notre connaissance et au regard de la littérature spécialisée, la voie chimique utilisée pour fabriquer des films minces (1-x)PMN-(x)PT est la synthèse de solution de précurseur utilisant le 2-méthoxyéthanol (abrégié 2MOE) comme solvant et réactif.^[10, 11, 62-69] Il n'a pas été fait mention, jusqu'à maintenant, de l'existence d'une autre voie de synthèse permettant d'élaborer des films aux propriétés électromécaniques comparables à la voie 2MOE. La technique de centrifugation (*spin-coating*) sera utilisée dans ce travail pour déposer ces films.

2.1.2 Cristallisation de la phase perovskite

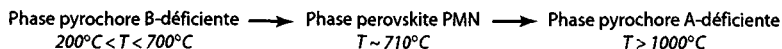
2.1.2.1 Les phases pyrochlores

Parmi les composés (1-x)PMN-(x)PT, les compositions à faible teneur en PT, sont particulièrement difficiles à élaborer. Si un mode de préparation de la céramique est mal adapté ou/et s'il y a perte de stoechiométrie, des secondes phases stables se forment lors de la cristallisation de la phase perovskite. Ces secondes phases, rassemblées sous le nom générique de phases pyrochlores, dégradent les propriétés diélectriques et électromécaniques de la céramique.^[70, 71] Lejeune *et al.*^[72] ont montré que la formation de la phase perovskite PMN est directement reliée à la réactivité de l'oxyde de magnésium, MgO, vis à vis des autres phases du système binaire PbO-Nb₂O₅. Durant la formation de la phase PMN à partir de réactions à l'état solide entre oxydes, trois phases pyrochlores peuvent se former (tableau 2.2.). La maille du pyrochlore est généralement cubique avec un paramètre d'environ 10.7 Å. Seules les phases pyrochlores de type P₃N₂ et P₃N peuvent facilement insérer MgO durant la formation du PMN grâce à leurs sous-réseaux octaédriques (BO₆) présentant de nombreuses vacances et qui, par conséquent, sont capables d'accepter les octaèdres MgO₆.

Tableau 2.2: Phases pyrochlores susceptibles de se former lors de l'élaboration du PMN^[72]

Structures	Systèmes	Désignations	Types	Formules
tétraгонаle	3PbO.Nb ₂ O ₅	P ₃ N	pyrochlore B-déficient	Pb ₂ Nb _{1.33} O _{5.33}
rhomboédrique	5PbO.2Nb ₂ O ₅	P ₅ N ₂		Pb ₂ Nb _{1.6} O ₆
	2PbO.Nb ₂ O ₅	P ₂ N	pyrochlore stoechiométrique	Pb ₂ Nb ₂ O ₇
cubique	3PbO.2Nb ₂ O ₅	P ₃ N ₂	pyrochlore A-déficient	Pb _{1.5} Nb ₂ O _{6.5}

En utilisant la voie chimique pour l'élaboration de la céramique de PMN et en tenant compte de l'homogénéité à l'échelle moléculaire, Chaput *et al.*^[73] n'ont observé que la formation d'une phase pyrochlore cubique qui se transforme totalement en phase perovskite. Durant le processus thermique, l'insertion du MgO se fait de façon progressive dans cette structure de type P₃N où la stoechiométrie en Pb et Nb est celle du PMN. Ces auteurs ont proposé Pb₂(Nb_{1.33}Mg_x)O_{5.33+x} (avec 0<x<0.66) comme formule générale pour ce composé pyrochlore. La formule de la perovskite étant du type A(BB')O₆ (A=Pb, B=Mg et B'=Nb), nous appellerons la première famille de pyrochlores, où le Mg est non-stoechiométrique, phase pyrochlore B-déficiente et la seconde famille, où le Pb est non-stoechiométrique, phase pyrochlore A-déficiente. De manière générale, le processus de cristallisation et de dégradation de la phase perovskite PMN peut être schématisé (d'après ^[73]) comme suit:



A haute température, les pertes en PbO provoquent la déstabilisation de la phase perovskite. Une nouvelle phase pyrochlore A-déficiente apparaît dans laquelle la concentration en MgO est élevée.

Les grains de pyrochlore diffèrent de ceux de PMN par leur morphologie qui est très typique. Comme observés par Chen *et al.*,^[71] ils sont de "forme octaédrique". La Figure 2.1 montre la morphologie de ces grains de pyrochlore rencontrés lors de la fabrication de céramiques massives et de films minces de PMN. Cette forme géométrique est parfaitement définie dans le cas de monocristaux de pyrochlore (Fig. 2.1a). Leur taille décroît lorsque l'on passe du monocristal au film mince. Dans ce travail, nous n'avons pas cherché à déterminer la composition exacte des phases pyrochlores rencontrées lors de l'élaboration des films minces de (1-x)PMN-(x)PT mais seulement de connaître le type de pyrochlores (A ou B-déficient) observé afin d'optimiser le procédé de fabrication.

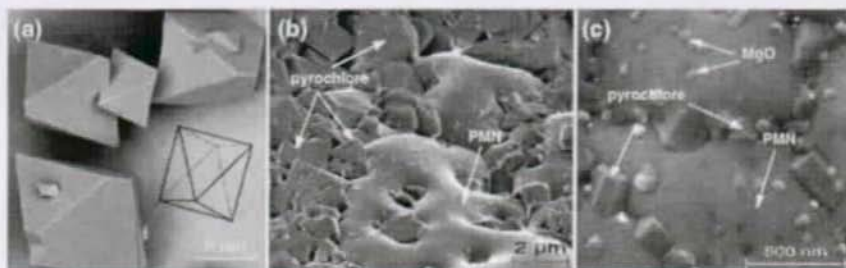


Figure 2.1: Images MEB illustrant la morphologie des grains de pyrochlore sous forme de monocristaux (a), dans les céramiques massives (b) et dans les films minces (c) de PMN

2.1.2.2 Contrôle de la stoechiométrie de la phase perovskite

La formation de la phase perovskite PMN est directement reliée à la réactivité de l'oxyde de magnésium, MgO , vis à vis des autres phases du système binaire $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$. Dans le cas de la fabrication de céramique massive à partir de réactions à l'état solide entre oxydes, il est courant d'ajouter un excès d'oxyde de magnésium^[74] (~3%) pour prévenir la formation de pyrochlore liée à une mauvaise stoechiométrie initiale lors des mélanges des oxydes. Butcher *et al.*^[75], grâce à l'utilisation d'un carbonate de magnésium $[(\text{MgCO}_3)_4\text{-Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ se sont affranchis de cet excès de magnésium.

Dans le cas de l'élaboration de films minces par voie chimique, l'excès de magnésium doit être ajouté à la solution. Malheureusement, en utilisant notre voie de synthèse, la source de magnésium $[\text{Mg}(\text{OEt})_2]$ n'est pas soluble dans le 2MOE. Il ne devient soluble que lorsqu'il réagit avec l'alcoxyde de niobium pour former un unique double alcoxyde [section 2.3.1] où le rapport entre Mg et Nb est 1:2 [stoechiométrie du $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$]. Il nous est donc impossible d'ajouter un excès de magnésium via la voie de synthèse que nous avons choisie. La solution optimum est de contrôler la complexation totale du niobium par le magnésium afin d'éviter que le composé de niobium soit libre de former, avec le plomb, des composés pyrochlores de type $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$ (réaction thermodynamiquement favorisée).

Dû à la volatilité et la diffusion du plomb dans l'électrode inférieure, un effort considérable a été entrepris pour contrôler sa stoechiométrie afin d'éviter la formation des secondes phases indésirables lors de la fabrication des films minces. L'addition d'excès de plomb dans le cas des céramiques massives à base de plomb, a été fréquemment employée pour limiter son évaporation et servir comme aide au frittage en phase liquide.^[76, 77]

Communément pour les films réalisés par sol-gel, l'excès de PbO est introduit dans la solution de précurseur pour compenser les pertes en plomb durant le traitement thermique. La quantité d'excès à employer dépend de la température de cristallisation de la phase perovskite

et de l'électrode inférieure utilisée. Typiquement pour le cas de films minces de PZT, un excès de 10 mol% a été rapporté comme étant nécessaire afin d'obtenir une phase perovskite pure avec d'excellentes propriétés.^[78] D'autres méthodes, comme la déposition d'une couche extrêmement riche en plomb à la surface du film avant la cristallisation, ont été employées pour limiter l'évaporation de PbO.^[79, 80] Néanmoins, dans le cas des films minces de PMN, nous montrerons qu'il existe une quantité maximum d'excès de Pb au delà de laquelle les diffusions à travers l'électrode inférieure deviennent problématiques.

2.1.3 Dépôt et croissance des films minces (1-x)PMN-(x)PT

Ce n'est qu'à la fin des années 1980 et début des années 1990 que la communauté scientifique s'est intéressée à la croissance des films minces de (1-x)PMN-(x)PT. L'intérêt pour ces films minces est de deux types. Le premier est fondamental: les différences dans le comportement des films et des céramiques massives pourront apporter des informations importantes sur les mécanismes du comportement relaxeur. Le second est pratique: les films minces de (1-x)PMN-(x)PT sont des candidats potentiels pour diverses applications en micro-électromécanique.

Au début ce travail, en parcourant la littérature spécialisée, il fût frappant de ne trouver que des études où les propriétés diélectriques des films minces (1-x)PMN-(x)PT étaient médiocres. Aucune étude a rapportée les propriétés des films purs PMN. De plus, aucune étude rapportait leurs propriétés électromécaniques. La mauvaise qualité des films était la cause majeure de ces résultats. Depuis, de nouvelles études, plus nombreuses témoignant de l'intérêt grandissant pour ces matériaux sous forme de film mince, s'accordent toujours sur la difficulté à fabriquer ces films minces et donc d'obtenir des propriétés intéressantes. Plusieurs techniques ont été utilisées pour déposer ces couches (1-x)PMN-(x)PT: par ablation laser,^[81-89] par dépôt chimique d'organométalliques en phase vapeur (MOCVD),^[90-92] par pulvérisation cathodique,^[13, 93, 94] et par procédé sol-gel.^[10-12, 62-67, 69, 95-98] Ce dernier procédé semble être le plus utilisé pour déposer ces matériaux sous forme de films minces. Bien que largement développé ces dernières années, le dépôt par PLD de compositions très riches en PMN, au regard de la littérature, donne des résultats de moins bonne qualité que ceux obtenus par sol-gel. Il est à noter que cette technique par ablation laser, utilisée principalement pour explorer les possibilités d'intégration des matériaux, ne donne aucune perspective industrielle de ces dépôts du fait de leur importante inhomogénéité.

La synthèse des données de littérature concernant la croissance de films (1-x)PMN-(x)PT, montre que la température de cristallisation de la phase perovskite, sous forme de couche (avec $x < 0.5$), est très supérieure à celle communément utilisée pour les autres perovskites à base de Pb comme par exemple le PZT ($\sim 650^\circ\text{C}$ ^[78]). Elle est généralement comprise entre 750 et

850°C: plus la teneur en PT diminue et plus cette température, pour obtenir une phase perovskite sans seconde phase, augmente. D'après les meilleurs travaux en terme de qualité et propriétés des films, il ressort que la cristallisation de la phase perovskite est très rapide: un maximum de trois minutes suffit pour obtenir des films dépourvus de seconde phase. Dans le cas du procédé de dépôt par sol-gel, des vitesses de chauffages rapides semblent être nécessaires pour obtenir une phase perovskite pure.

2.1.4 Substrats et électrodes

Les conditions très sévères de cristallisation utilisées pour le $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ (atmosphère oxydante à haute température et la présence de PbO) endommagent très sérieusement l'électrode sous-jacente et le substrat. L'électrode déterminant les conditions de germination de la phase perovskite, constitue un aspect de première importance. L'intégration de perovskite à base de plomb avec la technologie silicium nécessite l'utilisation d'électrodes présentant une grande inertie chimique vis-à-vis du matériau à croître et de l'oxygène pour préserver sa conductivité électrique. Pour ces raisons, le platine est très largement utilisé. Cependant, il peut réagir avec le silicium pour former des composés Si-Pt . PbO peut alors diffuser à travers le Pt et réagir avec le Si pour former des silicates de plomb entraînant une perte de la stoechiométrie en plomb^[99, 100] et par là même, la formation de secondes phases. Les problèmes de diffusion ont été partiellement circonscrits par la passivation du Si. La croissance thermique de l'oxyde de silicium protège le substrat de Si contre l'oxydation et la diffusion d'espèces. Mais il est à noter que l'eutectique le plus bas du diagramme d'équilibre PbO-SiO_2 , se trouve vers 700°C.^[101] Par conséquent, il est impératif d'utiliser une couche barrière supplémentaire pour limiter la diffusion d'espèces. Le système $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ est la structure électrode-substrat la plus utilisée. La couche de titane sert à la fois de couche barrière et d'adhésion. Néanmoins, il a été montré que ce type d'électrode n'est pas chimiquement stable. Durant le traitement thermique, le Ti diffuse le long des joints de grains du platine vers la surface de celui-ci et forme, en s'oxydant, une couche de TiO_x . Ce processus détériore les propriétés d'adhésion de l'électrode sur le substrat de Si.^[102-105] Plusieurs auteurs ont rapporté que la diffusion du Ti vers la surface du Pt crée des nouveaux sites de nucléation influençant la germination et l'orientation cristallographique du PZT.^[106-108]

Différents groupes ont étudié des métallisations dont la stabilité chimique est plus importante que celle du système précédent. Sreenivas *et al.*^[109] ont rapporté que l'incorporation de couches TiO_2 , fabriquées *in situ* pour former le système $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, augmente la stabilité de l'électrode. De plus, Willems *et al.*^[110] ont montré qu'en augmentant l'épaisseur de la couche de TiO_2 qui recouvre l'électrode de platine, il était possible de changer l'orientation cristallographique du PZT de (111) à (100). Des résultats similaires ont été

obtenus par Aoki *et al.*^[111] avec une couche de "Ti" pulvérisée sur le Pt.

La fonction de la couche de nucléation TiO_2 pour la croissance de PbTiO_3 et PZT avec une forte orientation cristallographique sur une électrode de $\text{Pt}(111)$ a été aussi rapportée par Muralt *et al.*^[112] Hiboux *et al.*^[113] ont montré qu'il était possible d'obtenir des films de PZT (100) grâce à l'utilisation d'une couche de nucléation de PbTiO_3 . En variant la couche de nucléation (TiO_2 et PbTiO_3), il est maintenant possible d'obtenir l'orientation cristallographique désirée de la phase perovskite de PZT élaborée sous forme de films minces. Ce sont ces électrodes élaborées par pulvérisation cathodique, $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, recouvertes par des couches de nucléation TiO_2 ou PbTiO_3 qui seront utilisées dans ce travail.^[114, 115]

Le tableau 2.3 résume les principaux substrats et les électrodes inférieures que l'on rencontre dans la littérature pour la croissance des films minces de (1-x)PMN-(x)PT. Au regard de cette synthèse, un grand nombre d'études relatent l'utilisation de substrats de type $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Pour les raisons évoquées préalablement, ceci est surprenant si l'on tient compte de l'instabilité de cette électrode à hautes températures. Dans le cadre des dépôts des films par technique PLD, les électrodes principalement utilisées, comme LSCO et SRO, sont déposées sur des monocristaux par la même méthode.

Tableau 2.3: Résumé des principaux substrats utilisés pour la croissance des films de (1-x)PMN-(x)PT

Substrats	Electrodes	Types	Références
Si	Pt	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	[8, 10-12, 63-66, 69, 93, 94, 96, 97, 116]
	Pt	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	[7, 67]
	LaNiO ₃	LNO/SiO ₂ /Si	[12]
	La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃ /CeO ₂ /YSZ	LSCO/CeO ₂ /YSZ/Si	[88]
	TiN	TiN/SiO ₂ /Si	[89]
MgO	Pt	Pt/MgO	[62, 63]
	-	MgO	[11, 13, 62, 85]
	La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	LSCO/MgO	[13, 117, 118]
	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	YBCO/MgO	[85, 86]
SrTiO ₃	-	STO	[95]
	SrRuO ₃	SRO/STO	[84, 90-92, 119]
	La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	LSCO/STO	[118]
Pt	-	Pt	[83]
Al ₂ O ₃	-	Al ₂ O ₃	[98]
LaAlO ₃	SrRuO ₃	SRO/LAO	[69, 120]
	La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	LSCO/LAO	[118]
	-	LAO	[98]
(La,Sr)(Al,Ta)O ₃	La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	LSCO/LSAT	[118]

Vue la difficulté de préparer des compositions à faible teneur en PT à cause de la formation de secondes phases non-ferroélectriques, il n'existe que très peu de publications qui traitent de la fabrication et des propriétés des films de PMN.^[8, 11, 63, 67, 85, 86, 90, 121]

A notre connaissance, aucune étude sur la croissance de films monocristallins (1-x)PMN-(x)PT sur des monocristaux conducteurs et de leurs propriétés diélectriques, n'a été rapportée dans la littérature. La croissance épitaxiale de films PMN sur des monocristaux conducteurs de SrTiO₃ dopés nous a permis (i) de comparer les propriétés des films minces polycristallins et monocristallins, (ii) d'étudier l'influence de la température de recuit et (iii) de l'orientation

cristallographique sur les propriétés diélectriques de ces films.

2.1.5 Structures ordonnées dans le PMN

A température ambiante, le PMN présente une structure macroscopique cubique. Néanmoins, comme nous l'avons précédemment indiqué (section 1.2.2.2), un ordre à courte distance a pu être identifié par microscopie électronique à transmission.^[22, 43, 122-126] Dans un cliché de diffraction, cet ordre se manifeste par la présence de super-réflexions $1/2 \{111\}$. Un modèle de charge d'espace a été proposé par Chen *et al.*^[123] et suggère que ces régions d'ordre chimique (2-5 nm) dans le PMN aient un ordre local Mg/Nb de 1:1, déviant du rapport moyen 1:2. Le doublement de la maille élémentaire est donc dû à cet ordre 1:1 non-stoechiométrique des atomes Mg et Nb sur le site B. Les positions B' et B'' dans une structure 1:1, Figure 2.2, sont occupées exclusivement par le Mg^{2+} et Nb^{5+} respectivement sous la forme $[Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3]$. Par conséquent, ces régions portent une charge négative très nette. L'existence d'une matrice riche en Nb^{5+} doit exister pour satisfaire l'électronégativité du matériau. Une alternative à ce modèle a été proposée: "*charge balanced random-layer model*".^[123] Les colonnes B'' sont exclusivement occupées par Nb^{5+} , mais les colonnes B' contiennent une distribution aléatoire du Mg^{2+} et Nb^{5+} dans un rapport 1:2. La formule structurale peut être représentée par $Pb(Mg_{2/3}Nb_{1/3})_{1/2}(Nb_{1/2})O_3$. Yan *et al.*^[125], par une technique "*atomic-resolution Z-contrast imaging*", montrent que la structure en domaine dans PMN est en accord avec le modèle précédent. Viehland *et al.*^[127] ont rapporté la possibilité d'avoir de légères fluctuations sur le site B cationique. D'autres études ont proposé que le doublement de la maille dans les surstructures impliquaient des déplacements ioniques en plus de l'ordre chimique.^[208] Dkhil^[128] suggère que la structure du PMN soit décrite par une matrice rigide constituée du réseau d'octaèdres d'oxygène au sein de laquelle existent des zones d'ordre chimique, de taille constante. Ces zones d'ordre acquièrent une symétrie tétragonale et influent sur leur environnement direct en créant une déformation élastique. Autour de ces zones d'ordre chimique, les atomes de Pb, sous l'influence de ces dernières, se corrèleraient pour faire apparaître des régions de corrélations polaires. Ceci expliquerait les propriétés de relaxation diélectrique.

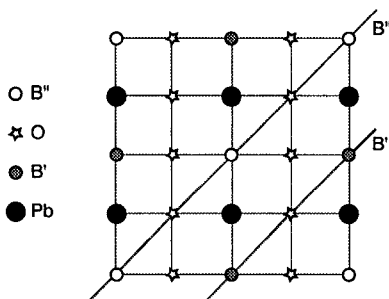


Figure 2.2: Modèle de structure proposé pour un ordre de type 1:1 projeté suivant l'axe de zone [110].

La littérature qui traite cet aspect scientifique dans le cas des films minces (1-x)PMN-(x)PT est très pauvre.^[67, 129, 130] Au commencement de ce travail, une unique étude^[129] relatait la présence de réflexions de la surstructure, $h/2 \ k/2 \ l/2$, dans des films PMN élaborés par sol-gel et cristallisés sur MgO.

2.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

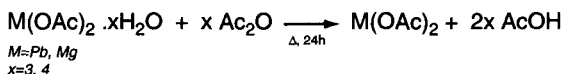
Afin de prévenir tout risque d'hydrolyse incontrôlée, les manipulations des solutions de précurseurs ont toutes été réalisées à l'abri de l'oxygène et de l'humidité de l'air ambiant en utilisant une rampe mixte vide-argon et de la verrerie type Schlenk préalablement séchée dans une étuve à 120°C. L'argon employé est un argon de pureté 99.998% ($H_2O < 3\text{ppm}$, $O_2 < 2\text{ppm}$; Carbagas, CH-Lausanne)

2.2.1 Purification des solvants et des réactifs initiaux

La purification des solvants a été réalisée par distillations successives sur différents desséchants.^[131] Tous les solvants ont été stockés sous argon et sur tamis moléculaire préalablement activé.

<i>Solvants</i>	<i>Desséchants</i>	<i>Stockage</i>
éthanol C ₂ H ₅ OH (Aldrich Chemie, Buchs-CH)	Mg(OC ₂ H ₅) ₂	tamis moléculaire, argon
2-méthoxyéthanol CH ₃ OC ₂ H ₄ OH (99.8%, anhydrous, Aldrich Chemie, Buchs-CH) 2-isopropoxyethanol (CH ₃) ₂ CHOC ₂ H ₄ OH (99%, anhydrous, Aldrich Chemie, Buchs-CH)	copeaux de Mg	

L'acétate de plomb hydraté Pb(OC₂H₃O₂)₂.3H₂O (Fluka Chemie, Buchs-CH) et l'acétate de magnésium Mg(OC₂H₃O₂)₂.4H₂O (99%, Aldrich Chemie, Buchs-CH) ont été portés à reflux, sous agitation, dans un excès d'anhydride acétique C₄H₆O₃ (≥ 99.5%, Fluka Chemie, Buchs-CH) pendant 24 heures. Après distillation de l'excès d'anhydride acétique et de l'acide acétique formé, l'acétate de plomb (ou de magnésium) anhydre est séché sous vide puis stocké sous argon. La réaction de déshydratation de l'acétate métallique par l'anhydride acétique a pour bilan:



L'éthoxyde de niobium Nb(OC₂H₅)₂ (99.95%, Aldrich Chemie, Buchs-CH) et l'isopropoxyde de titane Ti(OC₃H₇)₂ (97%, Aldrich Chemie, Buchs-CH) sont purifiés par distillation et stockés sous argon.

2.2.2 Synthèse des solutions de précurseurs

2.2.2.1 Solution de précurseurs de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃

2.2.2.1.a Voie au 2-méthoxyéthanol

La synthèse de ce précurseur qui utilise le 2MOE comme solvant, est indiquée par la Figure 2.3.

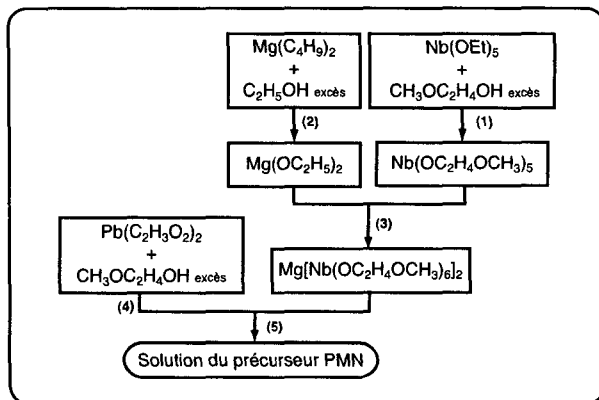
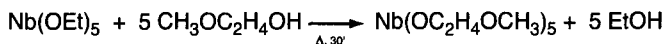


Figure 2.3: Représentation schématique de la synthèse de la solution de précurseur de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ par la voie 2-méthoxyéthanol

(1) Le niobium méthoxyéthoxyde est synthétisé par réaction d'échange alcoolique entre le niobium éthoxyde et le 2-méthoxyéthanol (2MOE).



(2) Le magnésium éthoxyde est élaboré par réaction du dibutyl magnésium en solution dans l'heptane $Mg(C_4H_9)_2$ (Fluka Chemie, Buchs-CH) avec l'éthanol comme suit:



La réaction est spontanée et très exothermique. Par conséquent, le ballon réactionnel a été plongé préalablement dans un bain de glace. Les co-produits de réactions (éthanol en excès et l'heptane) sont éliminés par distillation; le butane s'échappe du ballon réactionnel via une connexion externe. La poudre blanche de $Mg(OEt)_2$ est séchée sous vide.

(3) Le double alcoxyde de $Mg[Nb(OC_2H_4OCH_3)_6]_2$ est obtenu par dissolution progressive de l'éthoxyde de magnésium sur l'alcoxyde de niobium en solution dans le 2MOE. Le mélange réactionnel est porté à $100^\circ C$. Comme l'éthoxyde de magnésium est insoluble (ou très peu soluble) dans le 2MOE, la réaction se termine lorsque la solution devient limpide.

(4) L'acétate de plomb anhydre est dissout à $100^\circ C$ dans le 2MOE en excès.

(5) Le double alcoxyde de Mg,Nb est alors additionné à l'acétate de plomb dissout. Le mélange réactionnel est porté à $120^\circ C$. Après quelques minutes, un précipité blanchâtre se forme et disparaît au bout de 2 ou 3 heures (ce temps varie suivant la quantité de solution réalisée). Les co-produits de réaction, l'éthanol (1) et le 2-méthoxyéthanol en excès, sont distillés afin d'obtenir la concentration désirée (0.4 - 0.5M). La solution refroidie est ensuite

filtrée et stockée sous argon à l'abri de la lumière.

2.2.2.1.b Voie au 2-isopropoxyéthanol

La synthèse de ce précurseur qui utilise le 2-isopropoxyéthanol $[(CH_3)_2CHOC_2H_4OH]$ comme solvant est schématisée par la Figure 2.4.

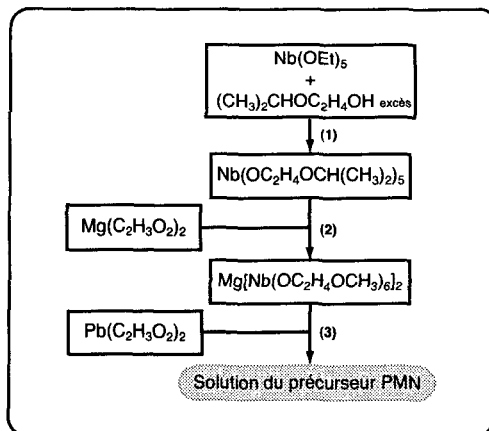
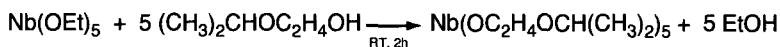


Figure 2.4: Représentation schématique de la synthèse de la solution de précurseur de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ par la voie 2-isopropoxyéthanol

(1) Le composé $Nb(OC_2H_4OCH(CH_3)_2)_5$ est synthétisé par réaction entre le niobium éthoxyde et le 2-isopropoxyéthanol à température ambiante.



(2) L'acétate de magnésium est ajouté en excès. Le double alcoxyde de " $MgNb_2(OAc)_2(OC_2H_4OCH(CH_3)_2)_{10}$ " est obtenu par dissolution progressive de l'acétate de magnésium sur l'alcoxyde de niobium en solution dans le solvant. Après 2h où le mélange réactionnel est agité, l'excès d'acétate de magnésium est filtré.

(3) L'acétate de plomb est additionné au double alcoxyde de Mg,Nb. Le mélange réactionnel est porté à reflux (150°C) pendant 4h. La solution refroidie est ensuite filtrée et stockée sous argon à l'abri de la lumière.

2.2.2.2 Solution de précurseur de $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_3$

La synthèse de ce précurseur est schématisée par la Figure 2.5.

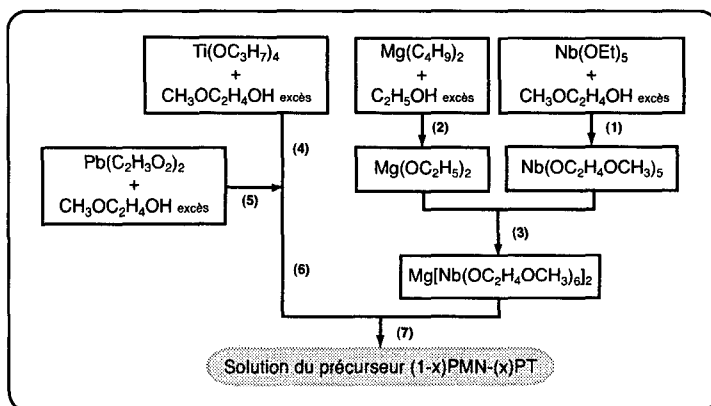


Figure 2.5: Représentation schématique de la synthèse de la solution de précurseur de $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_3$

Les étapes (1), (2) et (3) sont décrites dans la précédente section [2.2.2.1]. Le titane isopropoxyde est additionné, à température ambiante, à un excès de solvant (4). L'acétate de plomb anhydre est dissout à 100°C dans le 2MOE en excès (5). Il est ensuite additionné à la solution de titane alcoxyde (6). Le mélange ainsi formé est chauffé à 100°C pendant 1 heure. Le double alcoxyde de Mg,Nb est ajouté à cette dernière solution et le mélange réactionnel est porté à 120°C. Comme dans la synthèse de la solution de précurseur de PMN, après quelques minutes, un précipité blanchâtre se forme et disparaît au bout de 2 ou 3 heures. Ce temps varie suivant la quantité de solution réalisée. Ce phénomène de précipitation décroît avec l'augmentation de la teneur en titane dans la solution. Les co-produits de réaction, l'éthanol (1), isopropanol (4) et le 2-méthoxyéthanol en excès, sont distillés afin d'obtenir la concentration désirée (0.4 - 0.5M). La solution refroidie est ensuite filtrée et stockée sous argon à l'abri de la lumière.

2.2.2.3 Solution de précurseur de $PbTiO_3$

Le $PbTiO_3$ fût un des premiers matériaux à être synthétisé par cette voie chimique.^[52, 132] La Figure 2.5 représente le schéma de synthèse de ce précurseur. Le titanate isopropoxyde est additionné (2) au plomb acétate préalablement dissout dans un excès de 2MOE à 100°C (1). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 90 minutes. Afin d'obtenir la concentration désirée (0.4 - 0.5M), l'isopropanol et l'excès de 2MOE sont distillés. La solution refroidie est ensuite filtrée et stockée sous argon à l'abri de la lumière.

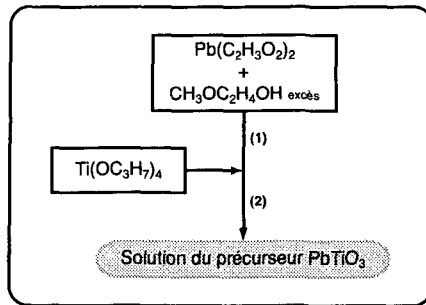


Figure 2.6: Représentation schématique de la synthèse du précurseur de PbTiO_3

2.2.3 Hydrolyse des solutions de précurseurs et préparation des céramiques

Des études ont été menées pour connaître l'impact d'une préhydrolyse des solutions de précurseurs sur la cristallisation des films PMN. La préparation de céramiques massives par la voie sol-gel a été très utile pour, d'une part estimer la qualité de nos solutions de précurseurs et d'autre part pour comparer les propriétés des céramiques massives et des films PMN élaborés à partir de la même solution de précurseur. La préparation, par réactions à l'état solide entre oxydes, des céramiques massives PMN et 0.9PMN-0.1PT a permis la comparaison des propriétés diélectriques et électromécaniques (chapitre 3) des films minces et des matériaux massiques.

2.2.3.1 Hydrolyse des solutions de précurseurs

Deux sortes d'hydrolyses ont été menées. (1) Une hydrolyse partielle afin d'étudier son impact sur la cristallisation de la phase perovskite sous forme de film mince et sur la stabilité temporelle de la solution. (2) Une hydrolyse complète afin d'étudier le comportement thermique de ces précurseurs. Les renseignements acquis par les analyses ATG, ATD et XRD du gel ainsi obtenus seront utilisés afin de choisir le profile thermique de la pyrolyse des films et d'anticiper la température de cristallisation de la phase perovskite désirée. Certains gels séchés sont traités thermiquement pour cristalliser la phase perovskite. Cette dernière expérience nous permet, entre autre d'évaluer la possibilité de pouvoir, par ce précurseur, synthétiser le matériau.

2.2.3.2 Préparation des céramiques massives

2.2.3.2.a Par la voie sol-gel

Des essais de frittage ont été entrepris afin de montrer qu'il est possible de réaliser des

céramiques massives par la voie sol-gel avec des propriétés diélectriques comparables à celles des céramiques classiques réalisées par la méthode de mélanges d'oxydes. Ceci nous permet de vérifier si les différences dans les propriétés des films minces et des matériaux massifs sont dues aux précurseurs. La Figure 2.7 illustre la fabrication des céramiques à partir des solutions de précurseurs. L'hydrolyse complète a été réalisée progressivement sous atmosphère ambiante. La poudre cristallisée est pressée uniaxialement sous une pression de 89 MPa. Pour éviter une perte en plomb trop importante lors du frittage en raison de la volatilité de celui-ci, les échantillons sont placés avec une poudre de compensation 90%PbZrO₃-10%PbO dans des creusets en alumine scellés. Les densités des échantillons sont mesurées par la méthode d'Archimède.

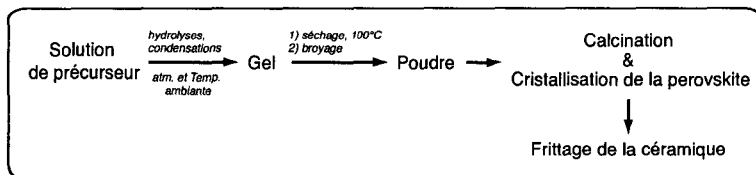


Figure 2.7: Procédure générale d'évaluation d'une solution de précurseur et de fabrication des céramiques massives par voie sol-gel.

2.2.3.2.b Par réactions à l'état solide entre oxydes

Afin de comparer directement les propriétés des céramiques massives et des films de (1-x)PMN-(x)PT, des échantillons de céramiques ont été préparés par une voie columbite modifiée.^[75, 133] S. Gentil *et al.*^[134] ont optimisé cette voie afin d'améliorer les propriétés diélectriques de ces céramiques. (MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O réagit avec Nb₂O₅ à 1050°C pendant 4h pour former la columbite MgNb₂O₆ non agglomérée. Cette dernière subit une calcination réactive avec PbO à 800°C pendant 1h 45 min afin de former une poudre pure de perovskite PMN [avec PbO + TiO₂ pour donner une poudre (1-x)PMN-(x)PT]. Le frittage des céramiques est réalisé à 1225°C durant 2h avec une atmosphère riche en Pb provenant d'un mélange de poudre 90%PbZrO₃-10%PbO, dans un creuset en alumine scellé. La densité de ces céramiques, après le frittage, s'avère être égale à 98% de la densité théorique (8.136 g.cm⁻³).

Des électrodes de platine sont déposés par pulvérisation cathodique sur les faces des échantillons. Un recuit de ces électrodes, à 900°C pendant 1h, est employé pour améliorer le contact entre l'électrode et le matériau.

2.2.4 Choix des substrats

Le choix de la structure électrode-substrat a été basé sur deux conditions. La première a été de faire croître des couches (1-x)PMN-(x)PT sur une structure compatible avec la technologie silicium afin d'étudier leurs propriétés électromécaniques et de les intégrer par la suite dans des systèmes micro-électromécaniques. La deuxième impose le substrat (Si) et indirectement l'électrode et la couche d'adhésion. Les substrats à base de Si utilisés lors de ce travail ont été développés et optimisés par une équipe du laboratoire de céramique (EPFL) composée de Stéphane Hiboux et Paul Muralt. La couche d'adhésion et l'électrode ont été déposés par pulvérisation cathodique (Nordiko 2000, Nordiko Ltd., Havants, Hants, UK). La structure est Pt(100nm)/TiO₂(10nm)/SiO₂/Si. L'utilisation de couches de nucléation s'avérera primordiale pour obtenir des films sans seconde phase. Elles permettront également de changer l'orientation cristallographique et la microstructure des films. Deux types, déposés également par pulvérisation cathodique, ont été employés dans ce travail: TiO₂(2 nm) et PbTiO₃ (10 nm). Afin de pouvoir expliquer certains comportements physiques de nos films, nous avons dû utiliser un autre substrat, stable à haute température. Grâce à l'utilisation de monocristaux conducteurs SrTiO₃ dopés 1%Nb, nous avons pu avancer certaines conclusions à propos des effets de l'orientation cristallographique, de la température de recuit et des contraintes imposées par le substrat sur les propriétés des films PMN.

2.2.5 Conditions de dépôts des films

Afin d'éviter une contamination par des particules étrangères, les couches sont déposées en salle blanche sous un flux laminaire. L'humidité relative est contrôlée durant la déposition. Les solutions sont filtrées grâce à un filtre en PTFE de 0.2 μm adapté sur une seringue pour minimiser la contamination par des particules qui peuvent être en suspension dans la solution. Ces couches sont déposées sur différents substrats par centrifugation à 2000 rpm pendant 40 s. Les composés organiques résiduels sont pyrolysés à 400°C pendant 30 s. Après les dépôts successifs de 4 à 7 couches (selon la concentration de la solution de précurseur), le film est cristallisé, sous flux d'oxygène, à l'aide d'un four à rampe de chauffage rapide (Process Products Corporation, RTM 2016). Pour élaborer des films plus épais, la séquence "dépôt-cristallisation" est répétée. Les détails des conditions de cristallisation seront donnés dans les sections correspondantes.

Une étude a été menée sur l'effet d'agents chélatants et de la pré-hydrolyse des solutions de précurseurs sur la cristallisation des films (1-x)PMN-(x)PT.

Les électrodes supérieures de platine sont déposées par pulvérisation cathodique à travers un masque qui est placé sur la surface des films. Les contacts inférieurs sont libérés par une

attaque acide (HCl dilué + HF) du film (1-x)PMN-(x)PT. Les effets d'un recuit des électrodes de platine dans l'oxygène à 650°C pendant 15 min, sur les propriétés diélectriques seront discutés dans le chapitre suivant.

2.2.6 Techniques de caractérisations expérimentales

Les analyses des réactifs initiaux et des composés intermédiaires de synthèse ont été réalisées par spectroscopie à infrarouge (IR) et par résonnance magnétique nucléaire (RMN). Les diagrammes infrarouges ont été effectués à l'aide de deux spectromètres: Bruker IFS 45 FTIR et Nicolet 510 FTIR. Les produits sensibles à l'humidité ont été caractérisés via une suspension de fines particules dans une huile minérale (nujol séché sur fil de sodium) déposée entre deux pastilles KBr sous flux d'argon. L'analyse par RMN a été réalisée sur les noyaux ^1H et ^{13}C à l'aide d'un appareil de type Bruker 200 MHz opérant à transformée de fourier.

Les comportements thermiques des précurseurs hydrolysés et de poudres séchées ont été déterminés par analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD), réalisé avec des appareils SEIKO.

La caractérisation des différentes phases cristallines et l'orientation cristallographique des films minces ont été déterminées par diffraction aux rayons X (XRD) sur un diffractomètre de type Kristalloflex 805 (Siemens, Germany) utilisant la goniométrie par réflexion dite Bragg-Brentano en mode θ - 2θ avec une source radiative $\text{CuK}\alpha$. Les mesures de figures de pôles ont été réalisées à température ambiante grâce à un équipement de type Seifert XRD. Un dernier type de diffractomètre, mis au point par le laboratoire CPS de l'école Centrale Paris, a été utilisé afin d'étudier l'évolution structurale des films minces en fonction de la température.^[128]

La morphologie des films en surface et en coupe transversale a été examinée par microscopie à balayage (MEB) à l'aide d'un Philips XL30 FEG (Eindhoven, Holland) et par microscopie à transmission (MET) grâce à un Philips EM430 ST (Eindhoven, Holland). Les diagrammes en énergies dispersives (EDS) et les images hautes résolutions (HREM) ont été obtenues à l'aide d'un microscope à transmission de type Philips CM300 (Eindhoven, Holland) équipé d'un système EDS (INCA, Oxford Instruments, England). Cet appareil permet également un mode balayage (STEM). L'épaisseur des films a été mesurée grâce à un profilomètre (Alpha-Step 200, Tencor Inst.). Elle a été aussi confirmée pour certain échantillon par microscopie (MEB et MET).

2.3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

2.3.1 Les solutions de précurseurs de PMN et (1-x)PMN-(x)PT

Dans ce travail, la solution de précurseurs employée pour élaborer nos films minces est la synthèse utilisant le 2MOE. Récemment, nous avons entrepris un deuxième travail utilisant une autre source de magnésium (acétate de Mg) et un autre solvant (2-isopropoxyéthanol): les acétates ont l'avantage d'être des produits commerciaux faciles à manipuler et à stocker; le 2-isopropoxyéthanol, en ayant des propriétés physiques similaires au 2MOE, est moins toxique que ce dernier. Boulmaâz *et al.*^[135] ont reporté que, dans l'hexane, le $Mg(OAc)_2$ et $Nb(O^iPr)_5$ ne formaient qu'un seul composé de stoechiométrie 1:2, $MgNb_2(OAc)_2(O^iPr)_{10}$. Ce résultat important indiquerait la possibilité de complexer totalement l'alcoxyde de niobium afin d'éviter la formation de secondes phases indésirables [voir section 2.1.2.2]. Du fait de la similitude entre ces deux voies, il nous a paru judicieux de présenter l'étude chimique préliminaire de cette dernière synthèse.

2.3.1.1 $Pb(OAc)_2 + 2MOE$

Dans les conditions expérimentales employées, l'échange de ligands entre un groupe (OAc) et un groupe ($OC_2H_4OCH_3$) observé par certains auteurs^[136, 137] n'a pas été détecté en RMN du ^{13}C et 1H . L'acétate de plomb est simplement dissout à chaud dans le 2MOE sans réagir avec celui-ci.



2.3.1.1.a $Nb(OC_2H_4OCH_3)_5$ et $Nb(OC_2H_4OCH(CH_3)_2)_5$

L'alcoxyde de niobium, $Nb(OC_2H_4OCH_3)_5$, a été préparé par réaction d'échange alcoolique entre l'éthoxyde de niobium et le 2MOE. La complète conversion pour donner ce méthoxyéthoxyde de niobium a été reporté par Eichorst.^[138]

Le composé $Nb(OC_2H_4OCH(CH_3)_2)_5$ est obtenu par réaction entre l'éthoxyde de niobium et de 2-isopropoxyéthanol. Le spectre de RMN du 1H présente un septuplet à 3.5 ppm correspondant aux CH des groupes iPr , 2 triplets à 3.4 et 3.04 ppm pour les CH_2 et un doublet à 1.3 ppm pour les groupes CH_3 .

2.3.1.2 Alcoxyde hétérométalliques de Nb et Mg

L'éthoxyde de magnésium et l'acétate de magnésium anhydre, insolubles dans le 2MOE et 2-isopropoxyéthanol, réagissent rapidement en présence de $Nb(OEt)_5$ pour former des composés hétérométalliques.

Une étude préliminaire de la réaction entre $Mg(OEt)_2$ et $Nb(OC_2H_4OCH_3)_5$ a été

rapportée par Francis.^[9] La dissolution du $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ témoigne de la formation $\text{Mg}[\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_6]_2$. Lors de ce travail, nous n'avons pas cristallisé ce complexe hétérométallique afin d'étudier sa structure. Des essais préliminaires (avec excès de $\text{Mg}(\text{OEt})_2$) ont montré qu'il ne se formerait qu'un complexe Mg:Nb de type 1:2.

$\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}^i\text{Pr})_5$ est additionné au $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ et forme probablement le composé $\text{MgNb}_2(\text{OAc})_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}^i\text{Pr})_{10}$ qui n'a pu être cristallisé. Cependant, des mesures IR montrent la présence de bandes de vibrations à 1586 et 1455 cm^{-1} qui sont déplacées comparées à celles du $\text{Mg}(\text{OAc})_2$. Le ligand acétate est une sonde en IR. Le déplacement de la bande $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ permet de vérifier la présence ou non de ligand OAc et parfois de préciser son mode de coordination.^[139] Ainsi, la fréquence de vibration asymétrique $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ est différente pour l'acétate $\text{M}(\text{OAc})_2$ et pour l'espèce hétérométallique $\text{MM}'(\text{OAc})_n(\text{OR})_n$, ceci exclut la formation de cristaux mixtes $\text{M}(\text{OAc})_2, \text{M}'(\text{OR})_n$. Alcock *et al.*^[140] ont rapporté des études IR sur de nombreux acétates de métaux dont la structure était connue et l'analyse de ces résultats a montré que l'écart $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}\text{CO}_2 + \nu_{\text{s}}\text{CO}_2$ permet d'établir le mode de coordination du groupement acétate: $\Delta\nu = 300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ monodenté, $120\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ pontant et $70\text{-}120\text{ cm}^{-1}$ chélatant et polymérique. ν_{as} est souvent comprise entre 1700 et 1515 cm^{-1} et ν_{s} entre 1450 et 1300 cm^{-1} . Les nouvelles bandes à 694 et 557 cm^{-1} peuvent être attribuées aux liaisons M-OR . La différence de 130 cm^{-1} entre les fréquences $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ et $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2$ laisse supposer un mode de coordination pontant comme l'hétérométallique étudié par Boulmaâz.^[135]

De similaires alcoxydes bimétalliques ont déjà été référés dans la littérature.^[73, 135, 141, 142]

2.3.1.3 Réactivité de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ vis à vis des alcoxydes métalliques formés

Après l'addition de la solution d'acétate de plomb dans le 2MOE, un précipité blanc se forme dans le milieu réactionnel au bout de quelques minutes. Il disparaîtra si le mélange réactionnel est porté à reflux. A notre connaissance, aucun article rapportant la synthèse de précurseur de PMN, ne fait allusion à ce phénomène. Dans la seconde synthèse où le 2-isopropoxyéthanol est utilisé comme solvant, l'acétate de plomb est ajouté directement au mélange réactionnel et ce phénomène n'est pas observé. La formation d'un composé acétatoalcoxyde ou oxoacétatoalcoxyde^[135] terhétérométallique semble évidente mais un tel composé n'a pu être identifié. Le précipité observé dans la voie 2MOE n'a pu être caractérisé dans ce travail. Cependant, la disparition de ce dernier a pour avantage d'être un indicateur visuel pour montrer la fin de la réaction (formation d'un terhétérométallique).

Contrairement à la solution de précurseur utilisant la voie 2MOE qui est stable dans le temps, une espèce recrystallise dans la deuxième synthèse. Ce composé est un alcoxyde bimétallique de formule générale $\text{Pb}_6\text{Mg}_{12}(\text{OAc})_{24}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}^i\text{Pr})_{12}$. La structure cristallographique de ce composé a pu être mise en évidence (voir Annexe I, en collaboration avec Dr. S. Parola). Cette espèce peut être redissoute si l'on chauffe la solution à reflux. Cependant, ce phénomène pourrait témoigner de la limite de stabilité du terhétérométallique

synthétisé par cette voie chimique.

La réactivité de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ avec le $\text{Ti}(\text{OR})_4$ dans le 2MOE, a été très étudiée suite aux recherches menées pour élaborer des films minces de PT et PZT. Le 2-méthoxyéthanol réagit avec le $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ pour former le composé $\text{Ti}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_8$.^[136] Par analogie avec une étude rapportée par Hubert-Pfalzgraf,^[143] $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ réagit avec $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$ en solution dans le 2MOE pour former un oxoacétatoalcoxyde $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{OAc})_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_8$.

2.3.2 Comportement thermique du précurseur et céramiques massives de PMN

La reproductibilité de la synthèse de ces précurseurs, ainsi que la capacité de former, à partir du précurseur, la phase perovskite désirée, sont déterminées par des analyses thermiques (ATG, ATD) et par diffraction RX de la phase obtenue après traitement thermique.

2.3.2.1 Comportement thermique d'un précurseur de PMN

Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles effectuées sur un gel séché de précurseur de PMN, sont présentées par la Figure 2.8. Un excès de Pb de 5 mol% a été ajouté à la solution du précurseur de PMN. Le premier pic endothermique large entre 40°C et 180°C correspond au départ des résidus d'alcools et de produits de réactions. Dans la fenêtre de température allant de 200°C à 400°C, un pic endothermique aux environs de 200°C et un pic exothermique à 280°C, se chevauchent. Ces deux pics peuvent être attribués respectivement aux départs des groupes hydroxyde provenant des différentes réactions de condensations et de la combustion des groupes alkyle présents. Le large pic endothermique qui commence à 750°C, correspond à la cristallisation de la phase perovskite.^[144] Contrairement aux analyses XRD, la Figure 2.8 ne montre pas les transformations complexes des phases intermédiaires en phase finale perovskite.

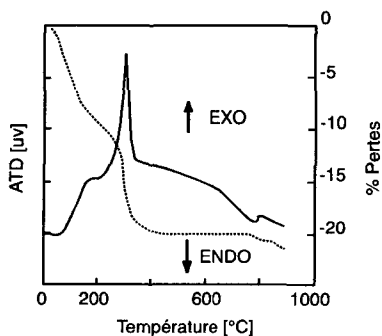


Figure 2.8: Courbes ATG et ATD d'un gel séché de précurseur PMN (vitesse de chauffage: 5°C/min.)

2.3.2.2 Cristallisation de la phase perovskite et caractérisations diélectriques

Le gel séché subit un traitement thermique à 900°C pendant 2h. Après pressage de la poudre obtenue, la céramique est frittée à 1250°C pendant 2h. Les diagrammes XRD après la cristallisation et le frittage indiquent, dans les deux cas, que la phase perovskite est bien cristallisée (Figures 2.9a et 2.10a). Comme attendue, l'orientation cristallographique de ces deux poudres est aléatoire. La phase pyrochlore observée dans la poudre cristallisée à 900°C disparaît lors du frittage. L'optimisation de la température de cristallisation, afin d'obtenir par cette voie des céramiques aux propriétés comparables à celles élaborées par la voie classique, n'a pas été l'objet de ce travail. La Figure 2.10b représente une vue MEB du faciès de rupture de la céramique. Elle confirme l'absence de seconde phase aux joints de grains et de phases pyrochlores. Les ruptures aux joints de grains (inter-granulaires) et intra-granulaires sont synonymes d'un bon frittage. La distribution de la taille des grains de PMN après le frittage est comprise entre 7 et 15 μm . Le paramètre de maille de cette perovskite de PMN est égal à 4.047 Å et la densité apparente de la céramique est de 96%.

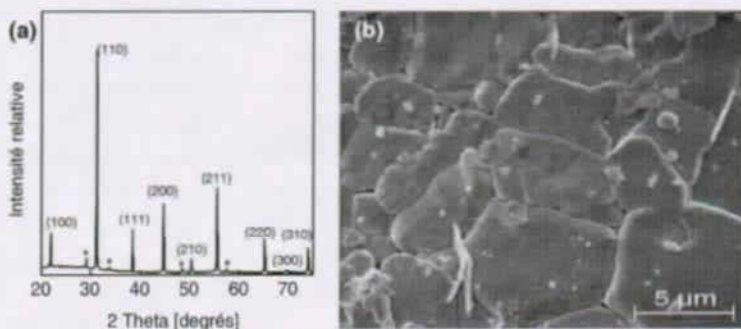


Figure 2.9: Diagramme XRD (a) et image MEB (b) d'un agglomérat de PMN cristallisée à 900°C/2h

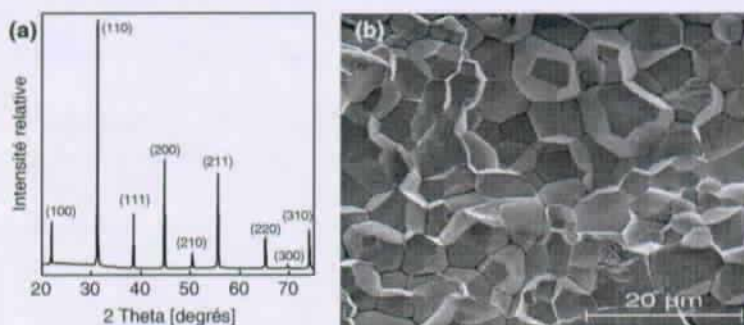


Figure 2.10: Diagramme XRD (a) d'une céramique de PMN après frittage à 1250°C/2h et image MEB (b) du faciès de rupture de la céramique de PMN.

La Figure 2.11 représente le comportement de la permittivité relative à différentes fréquences en fonction de la température de deux céramiques de PMN élaborées par la voie sol-gel et par la voie réactive à l'état solide entre oxydes. Les deux céramiques ont clairement un comportement relaxeur avec une réponse ϵ -T diffuse, une dispersion des maxima de permittivités relatives en fréquence et une déviation de la loi de Curie-Weiss au dessus de T_{\max} (température où la permittivité est maximum). La valeur maximum de permittivité pour la céramique élaborée par la voie sol-gel est inférieure à celle de la céramique élaborée par la voie oxyde classique. Cependant, par optimisation du procédé de fabrication, des valeurs comparables pourront être obtenues facilement. Ravindranathan *et al.*^[145] ont d'ailleurs montré de tels résultats sur des céramiques de PMN élaborées par voie sol-gel.

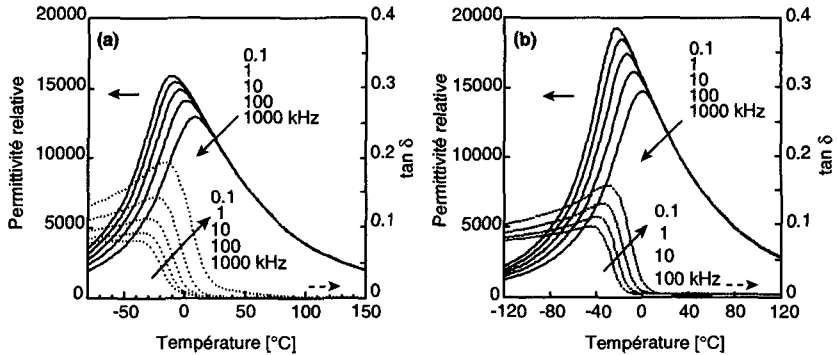


Figure 2.11: Dépendance en température de la permittivité relative et des pertes diélectriques de deux céramiques massives de PMN élaborées via la voie sol-gel (a) et via la voie réactive à l'état solide entre oxydes (b). Les épaisseurs des céramiques sont respectivement 0.31 et 0.49 mm. Les mesures ont été réalisées avec un champ $E_{ac}=30$ V/cm

2.3.3 Films minces relaxeurs $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

2.3.3.1 Substrat de type $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$: ses limitations

Au regard de la littérature jusqu'en 1997, très peu d'études traitaient de la croissance des films $(1-x)PMN-(x)PT$. Une majorité d'entre elles utilisaient la voie sol-gel pour déposer ces couches sur des substrats $Pt/Ti/SiO_2/Si$. La logique de cette recherche a été de commencer avec un substrat de type $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ où l'on a remplacé le Ti (instable chimiquement, voir section 2.1.4) par une couche TiO_2 . Ainsi, des métallisations stables au recuit dans l'oxygène sont obtenues et la résistance à la diffusion du plomb est accrue.

Plusieurs études ont été réalisées afin de cristalliser une phase pur PMN. Il a été observé, comme dans la littérature de l'époque, que des températures élevées ($\sim 800^\circ\text{C}$) étaient nécessaires pour obtenir la phase perovskite désirée. Mais en aucun cas, il a été possible d'éliminer les secondes phases présentes dans les films. Les meilleurs résultats en terme de cristallisation de la phase perovskite et diminution de la présence de secondes phases ont été obtenus avec une solution de précurseur contenant un excès de PbO égale 12% et grâce à un profil thermique où la température de cristallisation est comprise entre 780 et 800°C pendant 30 s avec une montée rapide de l'ordre de 50°C.s^{-1} . La Figure 2.12 représente un diagramme XRD et une observation MEB d'un film "PMN" cristallisé rapidement à 800°C pendant 30 s sur un substrat $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$. Il apparaît que la microstructure du film est hétérogène. La taille des grains de PMN varie de 250 à 900 nm, ce qui témoigne d'une nucléation disparate de la phase perovskite sur l'électrode de Pt. La surface du film révèle l'existence de pyrochlore,

grains de diamètre ~ 60 nm qui recouvrent les grains de PMN. Cette phase pyrochlore correspond, dans ce cas là, à une phase pyrochlore déficiente en Pb (PDF 33-769). Des fissures (visibles sur l'image MEB) sont présentes dans le film.

Il est important de noter que la fabrication de ces films sur un tel substrat n'est pas reproductible. Il est fréquent d'obtenir pour les mêmes températures de cristallisation des variations importantes de la quantité de secondes phases présentes dans le film.

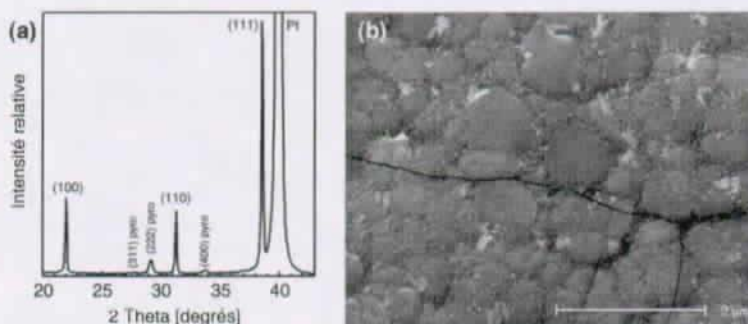


Figure 2.12: Diagramme XRD (a) et image MEB de la surface (b) d'un film PMN cristallisé rapidement à 800°C pendant 30 s sur un substrat $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

Pour éviter la présence de pyrochlore, générée par la perte de la stoechiométrie en Pb dans la perovskite, l'excès de plomb dans les solutions de précurseurs a été augmenté. Ainsi, plusieurs essais de cristallisation de film PMN ont été menés en faisant varier la teneur en plomb initiale. Mais rapidement, dès 15 mol% d'excès Pb, il apparaît un nouveau phénomène qui se traduit par une forte augmentation de la "phase pyrochlore" (Figure 2.13a) au détriment de la phase perovskite et d'une mauvaise croissance de cette dernière. L'examen de ces films au MET nous a permis de déterminer les causes de cette mauvaise cristallisation de la phase PMN. La Figure 2.13b correspond à une coupe transverse examinée au MET d'un film cristallisé suivant les conditions définies précédemment avec un excès de 15 mol% Pb. La microstructure du film est très poreuse et recèle des secondes phases. La couche d'adhésion TiO_2 de 10 nm a disparu. Elle est remplacée par une nouvelle couche très poreuse d'épaisseur moyenne de 110 nm.

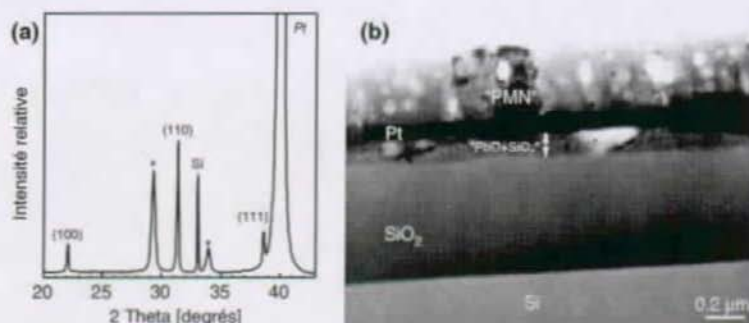


Figure 2.13: Diagramme XRD (a) et image MET de la coupe transverse (b) d'un film PMN cristallisé rapidement à 800°C pendant 30 s sur un substrat Pt/TiO₂/SiO₂/Si avec une solution de précurseur contenant 15 mol% d'excès de Pb. (*) correspond aux secondes phases.

L'analyse EDS, Figure 2.14, de ce film révèle que le plomb a largement diffusé à travers l'électrode de platine et la couche de barrière pour réagir avec le SiO₂. Des traces de Pb sont aussi détectées dans les joints de grains du Pt. La couche TiO₂ de 10 nm a, elle aussi, diffusée sous l'électrode de Pt. Etant donné que le cycle thermique est très court et contrairement à l'étude menée par Maeder,^[114] le Ti semble ne pas avoir le temps nécessaire pour migrer à la surface de l'électrode. Dans ces conditions, il migre fortement sous le Pt et il semblerait qu'il recrystallise aussi sous forme de TiO₂. Ces mécanismes de diffusions sont très complexes et difficiles à modéliser. A hautes températures, le Pt se dilate et laisse facilement diffuser le Pb à travers ses joints de grains. Vue l'ampleur de la diffusion de Pb, il est normal de perdre la stoechiométrie en Pb et donc de former préférentiellement des secondes phases. Une telle configuration a entraîné, dans tous les cas, une perte de la conductivité électrique de l'électrode de platine. Cette perte du contact électrique liée toujours avec la présence de pyrochlore, sera par la suite un signal incontestable de la diffusion du plomb à travers l'électrode inférieure. Les pics XRD, annotés sur le diagramme 2.13a avec une étoile, correspondent à la fois à la présence de phases pyrochlores et à la formation de la nouvelle phase sous le Pt. Malheureusement, l'identification par rayons X de cette dernière n'a été possible à cause de la superposition des pics de ces "secondes phases". Néanmoins, à l'aide des analyses EDS, cette phase contient les éléments Pb et Si.

D'autres études ont été entreprises afin d'éliminer les secondes phases mais aucune n'ont donné des résultats significatifs. Par exemple, l'ajout d'une première couche riche en plomb (un excès de 20 mol% Pb) entraîne une diffusion de cet élément dans l'électrode et une perte de la conductivité de celle-ci. Le dépôt d'une couche finale riche en plomb afin de diminuer la perte en plomb à la surface du film, ne résout en rien les problèmes de nucléation de la phase

perovskite sur le Pt. Il s'est avéré que cette croissance hétérogène du PMN s'accompagnait souvent de la présence de secondes phases.

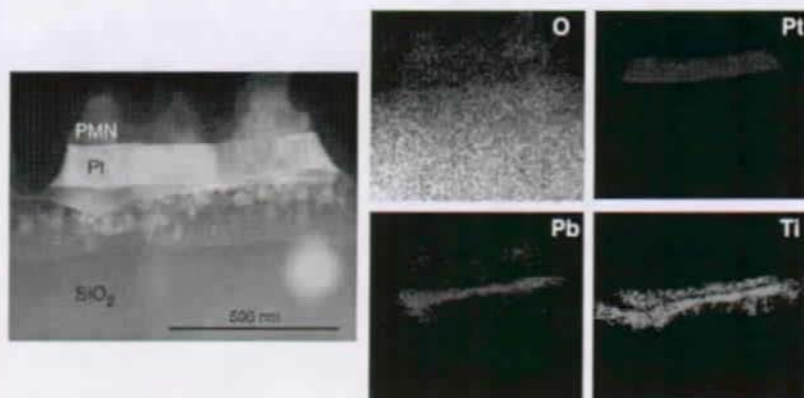


Figure 2.14: Image STEM d'un film en coupe transverse cristallisé rapidement à 800°C pendant 30 s sur un substrat Pt/TiO₂/SiO₂/Si. Analyses EDS représentées sous forme de cartographies pour les éléments O, Pt, Pb et Ti (en collaboration avec Dr. M. Cantoni).

Les températures élevées (~800°C) et l'excès de plomb nécessaires pour cristalliser des films PMN sans seconde phase excluent définitivement ce type de substrat Pt/TiO₂/SiO₂/Si du fait de la diffusion importante du plomb à travers l'électrode et de la croissance hétérogène du PMN. Cette perte importante de la stoechiométrie entraîne inévitablement la formation de pyrochlores. Ainsi, cette étude souligne la limite d'utilisation d'un tel substrat pour la croissance de perovskite à base de plomb cristallisant au dessus de 750°C.

2.3.3.2 Contrôle de la croissance et de l'orientation cristallographique de la phase perovskite

Afin de palier à cette diffusion galopante du Pb, nous avons cherché à favoriser les mécanismes de nucléation et de croissance de la phase perovskite grâce à l'utilisation de couches de nucléation. Aucun travail scientifique ne l'avait expérimenté jusque là pour les films PMN. Nous allons démontrer que le contrôle de ces paramètres s'est avéré un choix judicieux pour équilibrer les problèmes d'instabilité du substrat à hautes températures et trouver, bien qu'étroite soit-elle, une fenêtre de fabrication des films PMN sans seconde phase.^[7]

2.3.3.2.a Couches de nucléations PbTiO₃ et TiO₂

L'observation MEB de la surface d'une électrode de Pt recouverte par 2 nm TiO₂ (a) et 10 nm PbTiO₃ déposés par pulvérisation cathodique est illustrée par la Figure 2.15. La fine

couche de TiO_2 est impossible à observer en microscopie; ce qui rend problématique la vérification de l'uniformité du recouvrement de l'électrode par cette couche. Par la suite, ceci posera quelques difficultés pour contrôler l'homogénéité de la croissance de la phase perovskite. La couche PT déposée, par cette méthode physique, est très différente de celle obtenue par voie sol-gel. Au regard de la littérature,^[115] il semblerait qu'elle contienne un fort excès de Pb. Mais de telles épaisseurs (10 nm) avec un recouvrement maximal de l'électrode sont impossibles à réaliser par la technique sol-gel.

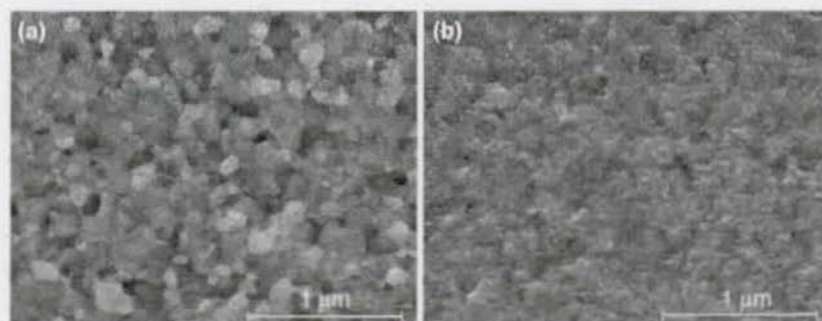


Figure 2.15: Images MEB de la surface d'une électrode de Pt recouverte par des couches de 2 nm TiO_2 (a) et 10 nm PbTiO_3 (b) déposées par pulvérisation cathodique.

Afin de pouvoir comparer les effets réels des couches de nucléation, il a été réalisé plusieurs expériences dans lesquelles la solution de précurseur (excès de Pb de 10 mol%), le profil thermique et le substrat ont été identiques. Les résultats reproductibles obtenus sont présentés par l'exemple suivant. Deux films ont été cristallisés à 810°C pendant 30 s sur des substrats de type $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ sur lesquels deux couches de nucléations différentes, TiO_2 (substrat A) et PbTiO_3 (substrat B) ont été déposées préalablement. L'effet des différentes couches de nucléation sur la microstructure et l'orientation cristallographique des films est démontré par les Figures 2.16 et 2.17. Les diagrammes XRD dévoilent que des orientations cristallographiques (111) et (100) préférentielles sont obtenues avec le substrat A (Figure 2.16a), tandis qu'avec le substrat B, une orientation aléatoire avec une texture (111) plus marquée est observée (Figure 2.17a). Pour les deux films, la présence de phases pyrochlores n'a pas été détectée par XRD, MEB et TEM. L'examen MEB de la morphologie des films PMN suggère que la microstructure est dépourvue de secondes phases mais révèle la présence de quelques fissures dans les deux films. Les particules observées sur la surface du deuxième film (Figure 2.17b) correspondent à des résidus de photorésiste calcinés. L'analyse MET démontre que tous les films investigués ont une microstructure de type colonnaire dans laquelle les grains de perovskite nucléent et croissent depuis l'interface film/électrode inférieure

jusqu'à la surface du film (voir par exemple Figure 2.22). Quelques pores et, dans certains films, des particules de taille nanométrique riches en magnésium ont été détectées dans la masse du film. Par rapport au substrat, cette porosité et ces phases riches en Mg sont concentrées dans la partie supérieure des films. Dans le cas des films PMN cristallisés sur $\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, la distribution de la taille des grains est importante. Ceci révèle des croissances inhomogènes de la phase perovskite à partir de la couche PbTiO_3 . Elles sont causées par un recouvrement non uniforme et une cristallisation inhomogène de cette couche de nucléation.

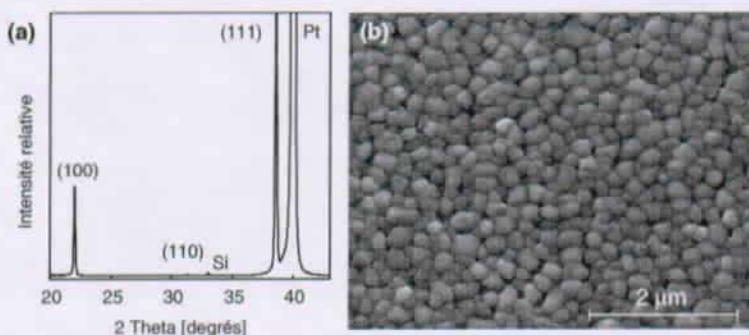


Figure 2.16: Diagramme XRD (a) et image MEB de la surface (b) d'un film PMN, de 510 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

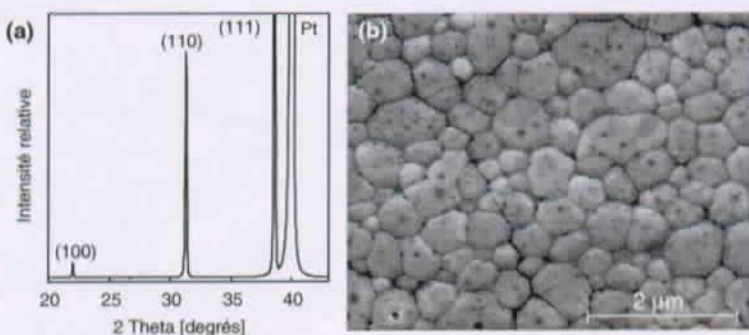


Figure 2.17: Diagramme XRD (a) et image MEB de la surface (b) d'un film PMN, de 770 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

Comme indiquée ci-dessus, l'uniformité de la couche de nucléation est un paramètre

crucial, notamment pour la reproductibilité de la microstructure et de la texture des films PMN. Il n'est pas rare d'obtenir des films comme l'illustre la Figure 2.18. Par rapport au film de la Figure 2.16 décrit précédemment, des grains de petites tailles parsèment la surface du film et la distribution de taille de grains de la phase PMN est plus grande. Ce dernier phénomène rappelle le cas observé lors de la cristallisation du PMN directement sur le Pt sans l'aide de couche de nucléation. Ce film (Figure 2.18) témoigne d'une nucléation et d'une croissance hétérogène du PMN à cause probablement d'un mauvais recouvrement du Pt par la couche TiO_2 .

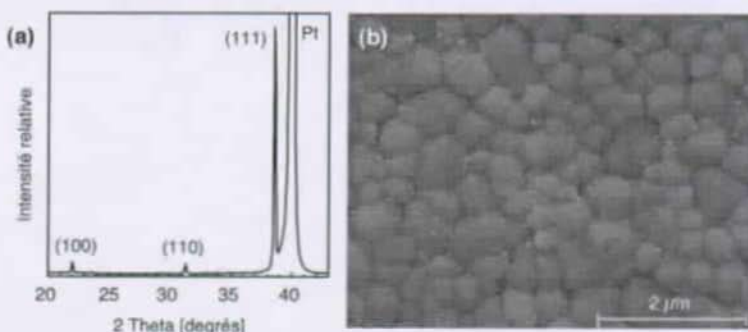


Figure 2.18: Diagramme XRD (a) et image MEB de la surface (b) d'un film PMN, de 450 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

2.3.3.2.b Analyses de la microstructure des films PMN

Dans cette partie, nous avons voulu mettre en évidence les analyses les plus représentatives de nos travaux sur les films minces PMN. Ces analyses ont été réalisées de façon systématique lors des études de cristallisation de la phase perovskite. Le film de la Figure 2.18 nous a semblé regrouper toutes les observations effectuées lors de ce travail.

Les analyses aux rayons X ne signalent pas la présence des pyrochlores lorsque ceux-ci, du fait de leur petite taille, sont présents en très faible quantité. Par contre, l'observation MEB de la surface du film révèle la présence de petites particules parsemées sur la surface des grains de PMN. Les statistiques veulent qu'elles se situent préférentiellement au niveau des joints de grains. La Figure 2.19 représente une observation MEB (a) et MET (b) de la surface d'un film PMN cristallisé à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Les flèches indiquent la position de quelques particules. L'analyse EDS de la surface du film indique que ces particules ont une composition chimique différente de celle du PMN. La Figure 2.20 représente l'analyse EDS de la surface d'un film. Au regard des cartographies qui juxtaposent l'image STEM, ces particules, dépourvues en Pb et Nb, correspondent à des grains d'oxyde de

magnésium.

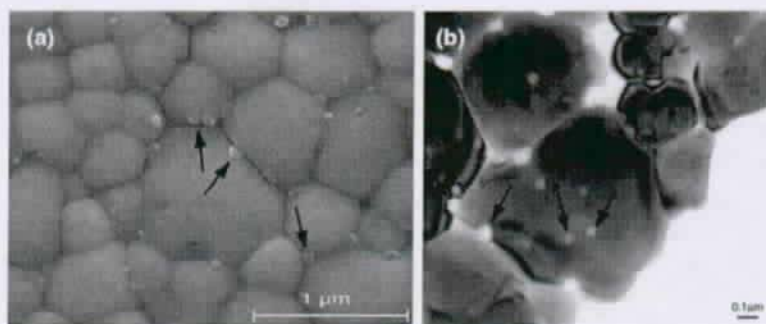


Figure 2.19: Images MEB (a) et MET (b) de la surface d'un film PMN, de 450 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Les flèches indiquent la position de quelques secondes phases (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)

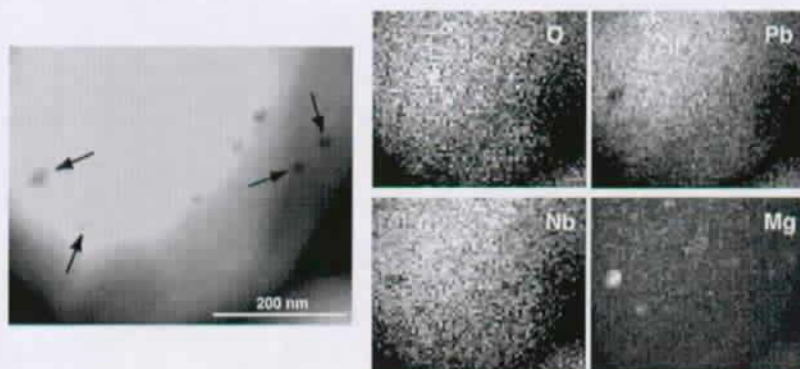


Figure 2.20: Image STEM de la surface d'un grain PMN (Figure 2.19). Les analyses EDS sont représentées sous forme de cartographies pour les éléments O, Pb, Nb et Mg. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)

Les analyses STEM du film en coupe transverse, Figure 2.21, révèlent également la présence d'oxyde de magnésium à l'intérieur du film (position numérotée 1). Ces analyses mettent en évidence la présence de pores dans le film (Figure 2.21 positions 2,3 et Figure 2.22). Les analyses EDS au niveau des joints de grains (Figure 2.23), éliminent la présence de seconde phase comme par exemple une phase PbO due à l'excès de plomb dans la solution de précurseur.

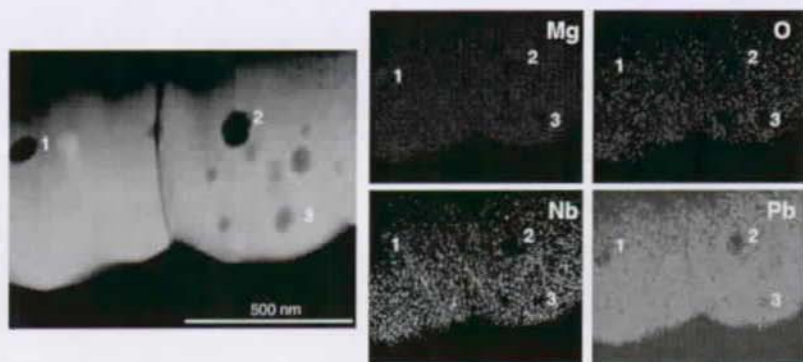


Figure 2.21: Image STEM d'un film PMN (Figure 2.19) en coupe transverse. Les analyses EDS sont représentées sous forme de cartographies pour les éléments Mg, O, Nb et Pb, la position (1) signale la présence d'une particule de MgO; (2) et (3) sont des pores, (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)

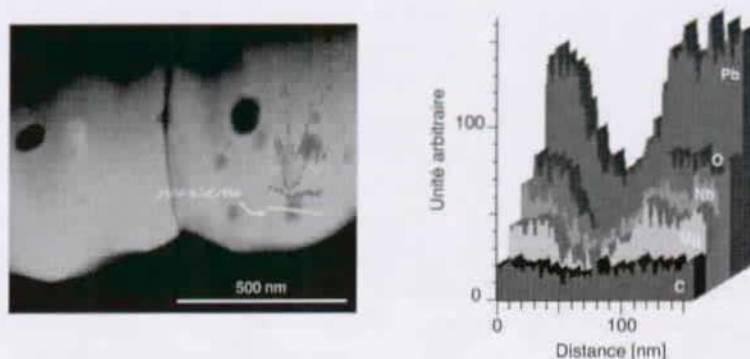


Figure 2.22: Image STEM d'un film PMN (Figure 2.19) en coupe transverse. Les analyses EDS sont concentrées sur un défaut, (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)

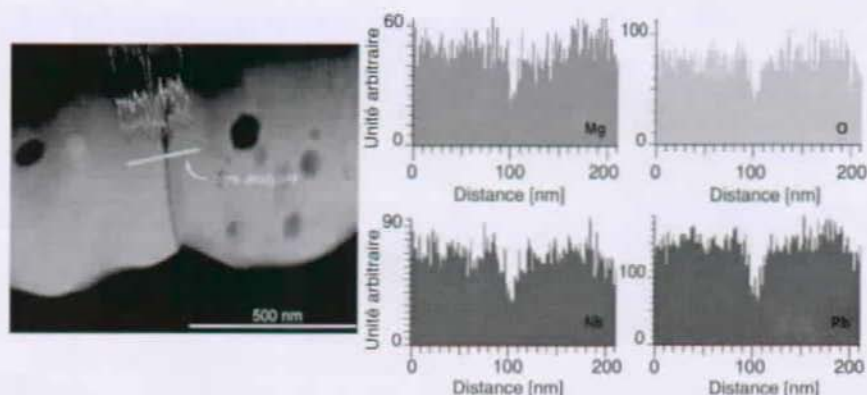


Figure 2.23: Image STEM d'un film PMN (Figure 2.19) en coupe transverse. Les analyses EDS sont concentrées sur le joint de grains. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)

2.3.3.2.c Limitation du procédé

L'existence d'oxyde de magnésium peut suggérer deux mécanismes de cristallisation de la phase perovskite. Comme expliquée en section 2.1.2.1, la présence de grains de MgO rappelle le mécanisme de cristallisation du PMN dans les céramiques massives. Par conséquent, sa présence pourrait indiquer que la transformation en phase perovskite ne soit pas totalement terminée. Le substrat peut aussi jouer un rôle, lors de la nucléation de la phase perovskite, dans une ségrégation partielle des phases. Comme la croissance de la perovskite est très rapide dans le cas des films minces PMN, les phases MgO se retrouvent soit expulsées à la surface du film (cas majoritaire), soit piégées à l'intérieur du film. Ceci stoppe définitivement la consommation du MgO par un mécanisme de cristallisation de la phase perovskite. Bien qu'aucun excès de MgO n'ai été ajouté dans la solution de précurseur, sa présence implique l'existence de phases déficientes en Mg. Néanmoins, aucune analyses EDS n'a mis en évidence la présence de phases pyrochlores B-déficientes.

Une faible porosité a été détectée dans certains films. Le substrat de platine est un formidable agent de nucléation mais la cristallisation retarde en particulier la densification lorsque la croissance du cristal est si rapide que des pores sont piégés à l'intérieur même d'un grain monocristallin. Le système PMN, sous forme de film mince, se transforme si vite que la cristallisation est complète avant que la porosité soit éliminée. Par conséquent, des traitements thermiques plus longs sont nécessaires pour éliminer les pores à l'intérieur des grains monocristallins. Cependant, si de tels traitements thermiques (temps de frittage plus long et/ou vitesse de chauffage plus lente) sont choisis, les pertes en plomb par son évaporation seront beaucoup plus importantes et une phase pyrochlore déficiente en Pb apparaîtra. La diffusion du

plomb est accélérée dans ces conditions, entraînant, dans un cas extrême, une configuration identique à celle rencontrée dans la Figure 2.14. La Figure 2.24 illustre l'effet d'un temps de frittage plus long sur la cristallisation d'un film PMN. La qualité de la surface du film se détériore très rapidement malgré les temps de frittage très courts utilisés. La diffusion du Pb dans l'électrode est soulignée par une croissance de grains plus hétéroclite. Une caractérisation XRD ne suffit pas pour démontrer ce phénomène. Comme le montre la Figure 2.25, la présence de secondes phases est faiblement détectée par XRD mais par contre, une analyse MEB confirme la dégradation de la phase perovskite (Figure 2.24c).

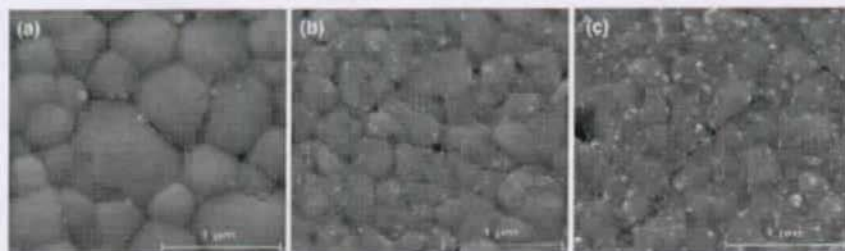


Figure 2.24: Images MEB de la surface d'un film PMN, de 450 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s (a), 40 s (b), 1 min (c) sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

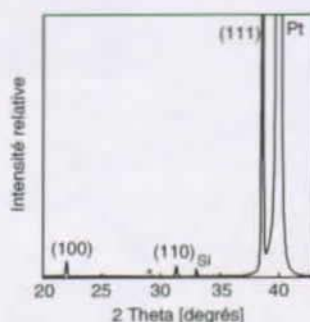


Figure 2.25: Diagramme XRD d'un film PMN, de 450 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 1 min sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (Figure 2.24c).

2.3.3.2.d Influence de la solution de précurseur sur la nucléation et la cristallisation du PMN

Le procédé sol-gel nécessite la conversion d'une solution de précurseurs moléculaires par réactions chimiques en un sol ou gel qui se transforme en une structure cristalline sous l'effet

de la pyrolyse et de la cristallisation. Toutes les modifications chimiques du précurseur peuvent jouer un rôle décisif puisqu'elles peuvent contrôler la structure et la morphologie du matériau final (par exemple: [9, 56, 59, 146]).

Il a été observé que des modifications de la solution de précurseur par des agents chélatants comme la diethanolamine (2 vol%), $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (Aldrich, chimie, Buchs-CH) ou DEA ainsi que les réactions de pré-hydrolyses peuvent changer l'orientation cristallographique des films de PMN. La Figure 2.26 illustre les caractérisations XRD et MEB d'un film PMN cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat de type $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Une orientation cristallographique préférentielle (100) de la phase perovskite a été observée. Cependant, une faible quantité de phase pyrochlore résiduelle et des fissures sont détectées dans ce film. Les phases pyrochlores apparaissent à la surface sous forme de grains de petite taille (~ 60 nm de diamètre). Ces essais n'ont pas fait l'objet d'une étude approfondie dans ce travail et sont restés au stade expérimental.

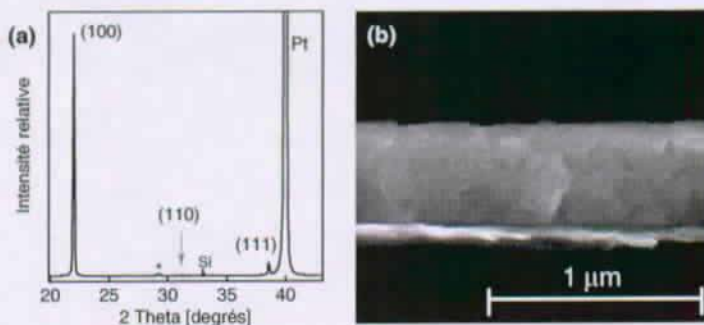


Figure 2.26: Diagramme XRD (a) et image MEB de la surface (b) d'un film PMN, de 430 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ à partir d'une solution de précurseur (10 mol% excès Pb) contenant un agent complexant (DEA). (*) signale la présence de phases pyrochlores.

2.3.3.3 Croissance épitaxiale des films PMN

Au regard de la littérature, seules les croissances sur des substrats MgO , SrTiO_3 (STO) et saphir de films de PMN ont été réalisées. Afin de caractériser les propriétés électriques de ces films, l'utilisation de tels substrats requiert un dépôt d'électrode (souvent Pt et RuO_2) intermédiaire. Aucune étude a reporté la fabrication de film (1-x)PMN-(x)PT sur des substrats monocristallins conducteurs. En s'affranchissant des électrodes inférieures, l'utilisation de tels substrats est très intéressante pour étudier les propriétés diélectriques et électromécaniques de ces films recuits à hautes températures en évitant les problèmes d'instabilité potentielle de ces électrodes à hautes températures. Notre intérêt s'est porté sur des monocristaux de titanate de

strontium (SrTiO_3) dopés légèrement au niobium (1 at.%). Ce dopage donne au STO un certain caractère conducteur et permet son utilisation à la fois comme substrat et électrode. De plus, il ne possède pas de transition de phases aux températures où nous allons l'employer et son paramètre de maille ($a=3.905 \text{ \AA}$) est proche de celui du PMN ($a=4.04 \text{ \AA}$) permettant également des croissances par épitaxie du PMN.

Plusieurs films PMN ont été déposés sur des substrats STO dopés 1 at.% Nb d'orientations cristallographiques (100) et (111), dans des conditions identiques à celles utilisées pour la cristallisation du PMN sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Pour plus de simplicité, nous abrègerons un substrat STO dopé 1 at.% Nb par STO_d . La Figure 2.27 illustre deux diagrammes XRD de deux films PMN cristallisés rapidement à 810°C pendant 30 s et recuits à 1050°C pendant 60 min sur deux substrats: (100) STO_d pour le film (a), et (111) STO_d pour le film (b). Le pic de Pt dans le diagramme (a) correspond à la diffraction du Pt des électrodes supérieures utilisées pour les caractérisations diélectriques des films. L'orientation cristallographique de la phase perovskite dans les deux films est très forte.

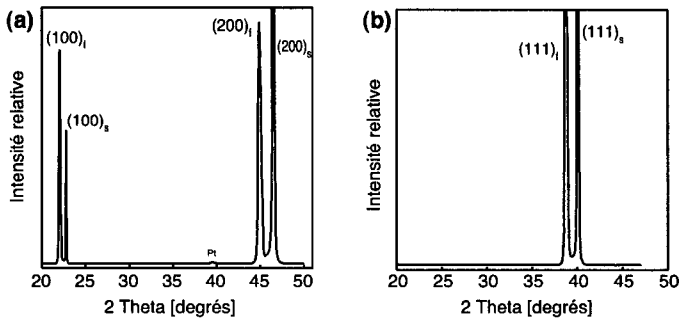


Figure 2.27: Diagrammes XRD de deux films PMN d'épaisseur 320 nm (a) et 400 nm (b) cristallisés rapidement à 810°C pendant 30 s et recuits à 1050°C pendant 60 min sur deux substrats: (100) SrTiO_3 1 at.% Nb dopé pour le film (a), et (111) SrTiO_3 1 at.% Nb dopé pour le film (b). Les indices (s) et (f) représentent respectivement le substrat et le film.

La Figure 2.28 valide la relation épitaxiale entre le film et le STO_d dans le plan du substrat. Ces figures de pôles attestent que la croissance épitaxiale des films PMN sur STO_d , suivant les orientations cristallographiques (100) et (111), ont été obtenues avec succès. L'obtention d'une phase perovskite pure valide la qualité de la solution de précurseur utilisée et du procédé de fabrication.

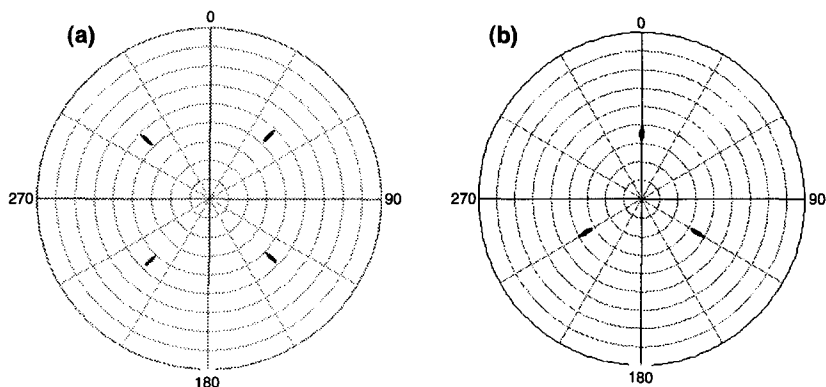


Figure 2.28: Figures de pôles rayons X pour le pic (011) des films PMN de 320 nm (a) et 400 nm (b) recuit à 1050°C pendant 60 min sur deux substrats différents: (100) SrTiO_3 1 at.% Nb dopé pour le film (a), et (111) SrTiO_3 1 at.% Nb dopé pour le film (b)

L'observation MET, Figure 2.29, d'une coupe transverse d'un film cristallisé à 810°C pendant 30 s puis recuit à 1050°C pendant 60 min sur un substrat (100) STO_d indique que la cristallisation de la phase perovskite PMN est de type monocristallin. L'absence de seconde phase a été confirmée par des analyses EDS. Les quelques pores détectés dans les films PMN cristallisés à 810°C pendant 30 s, ont totalement disparus lors du recuit, ce qui renforce l'idée qu'un temps de densification plus long est nécessaire pour éliminer les pores dans les films PMN cristallisés sur Pt. Une densité importante de dislocations est visible à l'interface film/STO. Ceci est dû à l'absence de préparation préalable (recuit) du substrat avant le dépôt des couches.

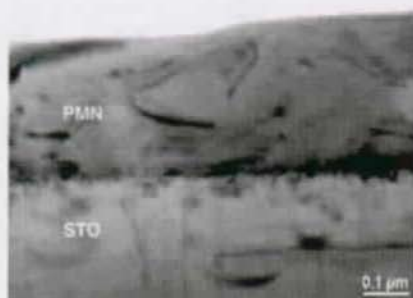


Figure 2.29: Observation MET d'une coupe transverse d'un film PMN cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s et recuit à 1050°C pendant 60 min sur un substrat (100) SrTiO₃, 1 at.% Nb dopé.

Les Figure 2.30a et b montrent une image HRTEM de l'interface film/substrat et la figure de diffraction de cette région du film PMN présenté ci-dessus. Ces clichés montrent clairement que les relations d'épitaxie sont bien respectées entre le substrat et le film. Les mailles du PMN et du STO sont bien cubiques. Pour les grandes distances de plans réticulaires, la différence entre les paramètres de mailles du PMN et du STO commence à être visible.

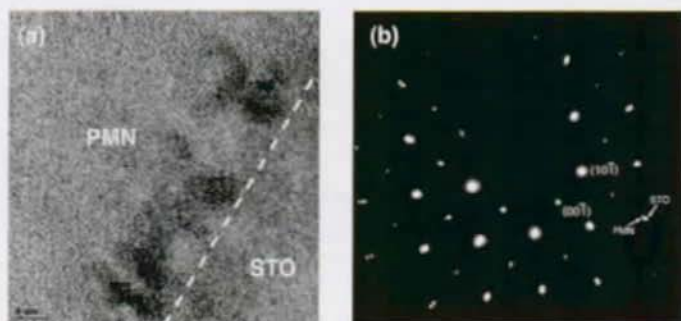


Figure 2.30: Image MET haute résolution (a) de l'interface PMN/STO du film PMN précédant (Figure 2.29) et la figure de diffraction électronique correspondante (b) avec les relations épitaxiales suivant l'axe de zone [100]. La ligne pointillée indique la position relative de l'interface film/substrat. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)

2.3.3.4 Etude Structurale du PMN sous forme de film mince

2.3.3.4.a Evolution du paramètre de maille de PMN en fonction de la température

L'expérience ci-dessous a été réalisée au laboratoire SPMS-CPS de l'Ecole Centrale Paris par le Dr B. Dkhil. A partir de la position de la raie de Bragg (111), les paramètres de maille pseudo-cubique du PMN sous forme d'un film (de type Figure 2.27b) cristallisé sur un substrat (111) STO_d et d'un monocristal, ont été tracés sur la Figure 2.31a. Nous pouvons distinguer trois domaines en température I, II, III. Le comportement du paramètre de maille cubique du substrat STO_d est représenté par la Figure 2.31b.

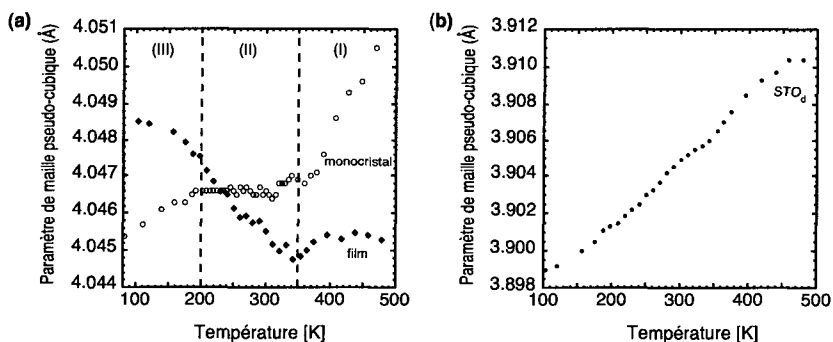


Figure 2.31: (a) Evolution du paramètre de maille pseudo-cubique du PMN sous les formes d'un film mince d'orientation cristallographique (111) cristallisé sur STO_d et d'un monocristal. (b) Evolution du paramètre de maille cubique du substrat STO_d . (en collaboration avec Dr. B. Dkhil)

La particularité structurale de PMN est la présence de diffusion aux pieds de certains pics de Bragg. Cette intensité supplémentaire a été interprétée à partir de l'existence de corrélations polaires de taille nanométrique. Il a été démontré que le PMN reste cubique quelque soit la température. Cependant, la littérature,^[19, 20, 34, 37] notamment Dkhil,^[128] nous indique qu'il existe un certain nombre d'anomalies dans l'évolution du paramètre de maille de PMN à $T=600, 350$ et 200 K. La première (I), vers 600 K, a été attribuée à la nucléation de régions polaires. Le domaine (II) se caractérise par un coefficient de dilatation thermique quasiment nul. L'anomalie à 350 K a été attribuée à l'augmentation des corrélations polaires et à une mise en ordre partielle (qui reste locale) de l'atome de plomb suivant la direction $\langle 100 \rangle$. La dernière (III), à 200 K, correspond à la température de gel des corrélations polaires locales.

Le paramètre de maille du PMN sous forme de film mince possède une évolution atypique par rapport au monocristal. Nous retrouvons bien des anomalies similaires en température du monocristal mais son comportement est totalement différent (voir même opposé). Le

paramètre de maille augmente lorsque la température décroît. Le domaine (II) ne présente plus ce coefficient de dilatation thermique nul. Ce résultat n'est malheureusement qu'un résultat préliminaire. D'autres analyses sont en cours d'étude et donc ne peuvent être présentées dans ce travail. Cependant, ce résultat souligne l'intérêt d'étudier le comportement structural des films minces PMN qui, visiblement, diffèrent du PMN sous forme de monocristal. L'ancrage du film sur un substrat peut être la cause de ce comportement tout à fait original. Une étude rapporte que des films PMN cristallisés sur SRO/STO par MOCVD ont une structure légèrement tétragonale.^[90]

2.3.3.4.b Caractérisation des structures ordonnées dans les films minces PMN

La Figure 2.32a est une observation MET d'un film PMN cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s puis recuit à 1050°C pendant 60 min sur un substrat (100) STO_d. Sur le cliché de diffraction électronique correspondant, Figure 2.32b, les réflexions de la surstructure dans les positions ($h/2$ $k/2$ $l/2$) sont nettement visibles et indiquent un doublement de la maille élémentaire du PMN.

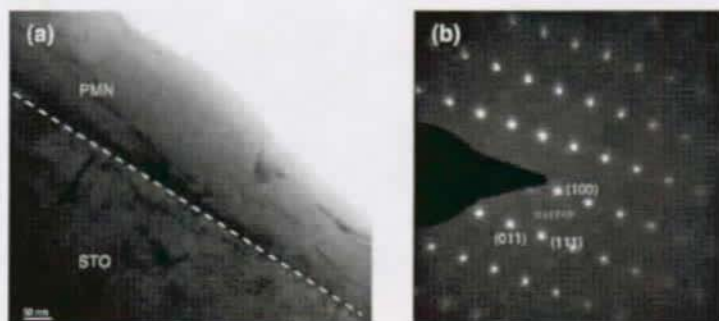


Figure 2.32: Observation MET d'une coupe transverse (a) et le cliché de diffraction électronique correspondant suivant l'axe de zone [110] (b) d'un film PMN cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s et recuit à 1050°C pendant 60 min sur un substrat (100) STO_d. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)

L'image 2.33a en champ sombre a été obtenue en sélectionnant une tâche de surstructure dans le cliché de diffraction électronique précédent. Les régions lumineuses correspondent aux zones ordonnées dans une matrice désordonnée de contraste noir. La taille de ces régions ordonnées est d'environ 2-3 nm. Pour apercevoir ces zones en image haute résolution (HRTEM), il faut procéder à une opération qui consiste à créer une image de Fourier puis à reconstruire une image en sélectionnant les tâches de surstructures et en filtrant l'image de Fourier (Figure 2.33b). Les zones ordonnées apparaissent clairement. La matrice désordonnée

est illustrée par les zones de contraste noir. La même expérience a été réalisée conjointement avec une céramique massive PMN (Figure 2.34). La densité de zones orientées et leurs morphologies semblent être similaires dans les films minces et dans les céramiques massives PMN. Cependant, il serait imprudent d'attribuer totalement les zones claires aux régions ordonnées chimiquement (Mg/Nb 1:1). Car à la vue de la densité importante de celles-ci et afin de respecter l'électronégativité du matériau, il faudrait une matrice très riche en Nb (voir dépourvue en Mg pour rattraper la stoechiométrie finale). Cette dernière hypothèse conduirait inévitablement à la formation d'une "matrice de pyrochlore" (Pb-Nb). En regardant plus attentivement les Figures 2.33b et 2.34b, l'intensité est plus forte au centre qu'au bord de ces régions. Il pourrait exister une structure plus complexe de ces régions qu'il n'en paraît. Ce résultat serait en accord avec le modèle proposé par Dkhil.⁽¹²⁸⁾

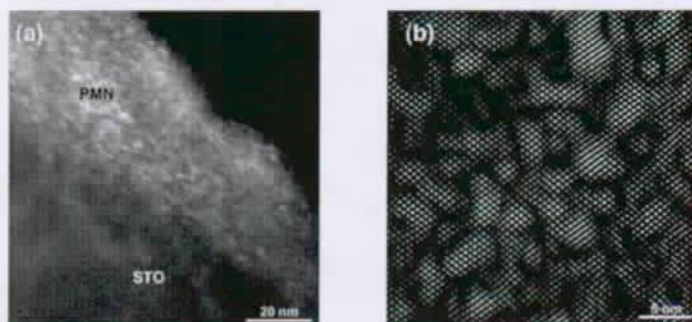


Figure 2.33: (a) Image en champ sombre du film en coupe transverse. (b) Image filtrée de Fourier où seules les réflexions de la surstructure sont incluses. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)

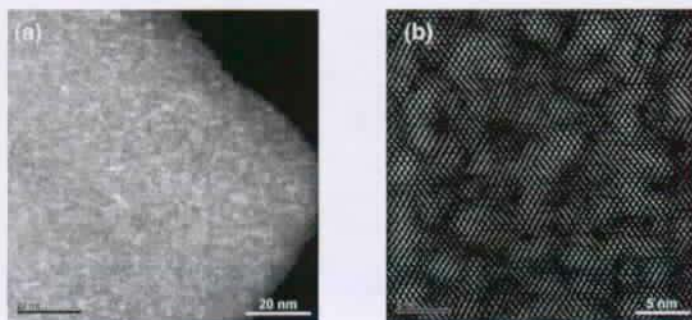


Figure 2.34: (a) Image en champ sombre d'un grain d'une céramique massive PMN et son image correspondante filtrée de Fourier où seules les réflexions de la surstructure sont incluses (b).

La Figure 2.35 montre un cliché de diffraction électronique d'un film PMN cristallisé à 810°C pendant 30 s, d'épaisseur 410 nm, sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Les réflexions des surstructures apparaissent également. Ce résultat souligne les caractéristiques relaxeur des films élaborés sur silicium.

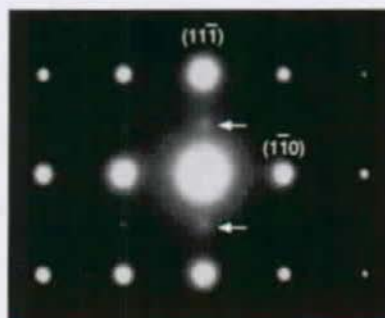


Figure 2.35: Cliché de diffraction électronique le long de l'axe de zone $[11\bar{2}]$. Les réflexions de la surstructure sont indiquées par les flèches (en collaboration avec Dr. L. Sagalowicz)

2.3.4 Films minces $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}]\text{O}_3$

Malgré une substitution cationique du site B par le Ti qui rend en principe la cristallisation de la phase perovskite plus aisée, très peu d'études ont rapporté la préparation et les propriétés des films 0.9PMN-0.1PT.^[12, 13, 64, 94, 118, 130, 147] mais toutes soulignent la difficulté de synthétiser cette composition. Riche de l'expérience acquise lors de l'élaboration des films PMN, les films 0.9PMN-0.1PT ont été obtenus, dans ce travail, avec succès. Le procédé de préparation présente de nombreuses similitudes avec celui des films minces PMN. Nous exposerons dans cette section nos travaux sur la croissance de ces films.

2.3.4.1 Cristallisation de la phase perovskite

Les mêmes caractéristiques de fabrication telles qu'une rampe de cristallisation très rapide, une température de cristallisation très élevée ($\sim 800^\circ\text{C}$) et un temps de frittage très court, ont été nécessaires, comme dans le cas des films PMN, pour obtenir une phase perovskite dépourvue de toutes secondes phases. Les films 0.9PMN-0.1PT ont été préparés à partir d'une solution de précurseur avec un excès en Pb de 10 mol%. La Figure 2.36 montre respectivement un diagramme XRD et une observation MEB de la surface d'un film de 500 nm d'épaisseur cristallisé à 800°C pendant 30 s sur un substrat de type $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Le diagramme XRD (Figure 2.36a), acquis à température ambiante, indique que la phase perovskite possède une orientation cristallographique (111) préférentielle mais que des réflexions (100) et (110)

sont présentes. Les examens de la morphologie des films 0.9PMN-0.1PT par MEB et MET confirment que la microstructure est exemptée de seconde phase.

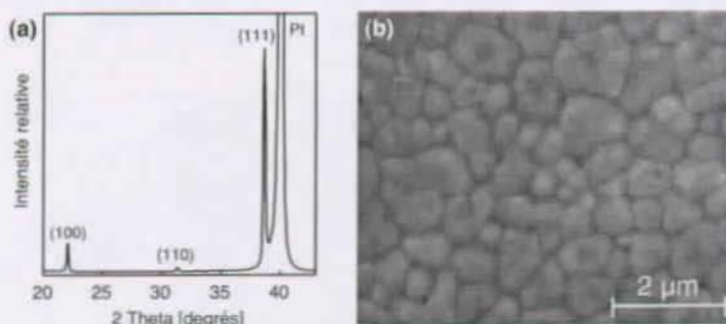


Figure 2.36: Diagramme XRD (a) et image MEB de la surface (b) d'un film 0.9PMN-0.1PT, de 500 nm d'épaisseur, cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Si}$.

La taille des grains dans ces films est de l'ordre de 400 à 1100 nm. Cette distribution de taille peut résulter d'une différence de densité de nucléation et de régimes de croissance, sur la couche de nucléation et l'électrode inférieure de platine. Les analyses MET ont démontré que tous les films investigués ont une microstructure de type colonnaire où les grains de perovskite nucléent à l'interface film/électrode du substrat utilisé.

Quelques pores ont été détectés dans le film. Comme dans le cas des films minces PMN, le substrat de platine est un agent de nucléation important. Le système 0.9PMN-0.1PT sous forme de film semble croître si vite que la cristallisation est complète avant que la porosité soit éliminée. Par conséquent, des traitements thermiques plus longs sont nécessaires pour éliminer les pores de l'intérieur des grains monocristallins. Néanmoins de tels traitements thermiques, où le temps de frittage est plus important et/ou la vitesse des rampes de chauffage plus lente, augmentent les pertes en plomb par évaporation et suscitent l'apparition de secondes phases. Dans ces conditions, la diffusion du plomb est accélérée entraînant, dans le cas extrême, une configuration rencontrée dans la Figure 2.14. Ce qui réduit considérablement la fenêtre d'optimisation pour minimiser la porosité. Contrairement aux films PMN, la présence de MgO n'a pas été détectée par analyses MET et EDS dans tous les films élaborés.

2.3.4.2 Evolution structurale du 0.9PMN-0.1PT en fonction de la température

Les matériaux relaxeurs sont caractérisés par une large dispersion des maxima de la permittivité diélectrique. Elle ne correspondent pas à une transition de phase structurale spontanée dans un état polaire, mais seulement à une diminution thermique lente du mécanisme de relaxation. Dans le système (1-x)PMN-(x)PT où $x < 0.3$, l'observation de la transition de

phase sur le comportement de la permittivité diélectrique en fonction de la température intervient à plus basses températures et seulement sous champs électriques.^[30, 148, 149] Cependant, certains auteurs ont reporté, pour les céramiques massives de 0.9PMN-0.1PT, une transition de phase spontanée relaxeur-ferroélectrique, sans l'application de champs électriques.^[150, 151] L'application d'un champ électrique est connu pour aligner les clusters polaires, transformant l'état relaxeur en un état ordonné de longue portée.^[27, 29, 32] La substitution des sites cationiques par le Ti^{4+} , sans changer le rapport Mg/Nb, peut induire une variation du degré de l'ordre.^[43, 152] Cette substitution cationique diminue le seuil du champ électrique nécessaire pour induire une symétrie macroscopique.

Contrairement à PMN, 0.9PMN-0.1PT transite vers une phase rhomboédrique en moyenne qui se caractérise par une déformation du réseau d'oxygène à 285 K (T_c).^[128] L'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température n'indique aucune anomalie à la température de transition de phase T_c ($<T_{\max}$). Dkhil indique qu'il est possible d'observer le phénomène de relaxation diélectrique qui existe de part et d'autre de T_c et cela pour une symétrie moyenne cubique ou rhomboédrique. Il avance l'hypothèse que l'existence du désordre du Pb peut être responsable du phénomène de la relaxation diélectrique. Cet auteur observe deux anomalies sur les différents paramètres structuraux du 0.9PMN-0.1PT massif. La première, à $T_o = 380$ K, est attribuée à une mise en ordre partielle (qui reste locale) de l'atome de plomb suivant $\langle 100 \rangle$. Au dessus de T_o , l'atome de plomb semble être désordonné sur une sphère. En dessous de T_o , il n'y a plus que 6 directions de désordre. Dans sa phase rhomboédrique, du fait de la symétrie R3m, l'atome de plomb n'occupe plus que 3 positions de désordre dans la direction $\langle 100 \rangle$. La deuxième anomalie, à $T_g = 240$ K, correspond au gel des corrélations polaires locales de symétrie tétragonale. Ces corrélations polaires à courte portée existent en dessous de la température de transition. La phase rhomboédrique n'empêche donc pas l'existence d'une certaine dynamique. Dans l'hypothèse où l'atome de plomb serait responsable des corrélations polaires locales observées dès les hautes températures, l'atome de plomb "oscillerait" entre ses 3 positions de désordre imposées par la symétrie R3m.^[128]

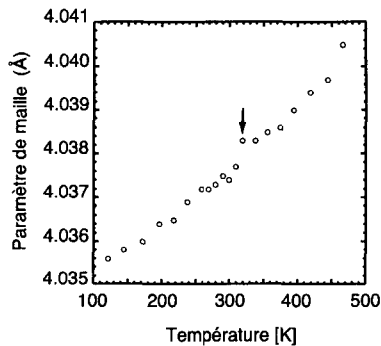


Figure 2.37: Evolution du paramètre de maille du 0.9PMN-0.1PT sous forme de film mince (Figure 2.36) en fonction de la température obtenue à partir de la raie pseudo-cubique (222). (en collaboration avec Dr. B. Dkhil)

Le film mince ne présente pas de dédoublement de la raie (222) en abaissant la température synonyme de transition de phase dans les céramiques massives. La Figure 2.37 illustre l'évolution du paramètre de maille avec la température d'un film 0.9PMN-0.1PT cristallisé sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (Figure 2.36) obtenue à partir de la raie pseudo-cubique (222). On note toutefois une légère variation, vers 320 K, de l'évolution décroissante du paramètre de maille. En attendant les conclusions des études en cours, l'hypothèse retenue pourrait être, dans le cas présent, l'existence d'une transition de phase. Plusieurs indices comme la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie (222) qui présente plusieurs régimes et la variation non-linéaire de d (changement de pente vers 320 K) semblent indiquer un changement de structure. L'effet de la contrainte du substrat peut induire des différences dans la symétrie du matériau sous forme de film par rapport à celle rencontrée sous forme massive.^[153] Dans ce cas, il est possible que le substrat force le film à transiter vers une phase rhomboédrique dans un état mono-domaine. Mais cette hypothèse reste bien sûr à vérifier.

2.4 CONCLUSION

L'originalité de ce travail a été la préparation des films PMN et 0.9PMN-0.1PT sans seconde phase, montrant, pour la première fois, un comportement relaxeur significatif.

Le contrôle et l'optimisation des synthèses de solutions de précurseurs se sont avérés des stratégies incontestables pour obtenir des films minces sans seconde phase. La reproductibilité et la stabilité temporelle de nos solutions ont été des atouts majeurs pour la suite de ce travail.

Par exemple, la recherche d'une complexation totale de l'alcoxyde de niobium est un aspect important pour éviter la formation de phases parasites. Bien que ce travail n'ai pas eu pour objet les déterminations systématiques des processus réactionnels et des composés synthétisés, des études préliminaires ont néanmoins mis en évidence de nouveaux composés comme par exemple cette espèce bimétallique de formule générale $\text{Pb}_6\text{Mg}_{12}(\text{OAc})_{24}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}^i\text{Pr})_{12}$.

L'effort a été porté sur la fabrication et l'optimisation des couches PMN. La qualité reproductible de ces films a permis d'effectuer, dans des conditions optimales, l'étude de leurs propriétés électromécaniques. Nous avons rapporté, dans ce chapitre, les paramètres importants pour la fabrication ainsi que la caractérisation microstructurale et structurale de ces couches. Par exemple, le contrôle de la croissance et de l'orientation cristallographique de la phase perovskite a été mis en évidence par l'utilisation de couches de nucléation de TiO_2 et de PbTiO_3 . Il s'est avéré être un paramètre indispensable pour obtenir une phase perovskite sans seconde phase et palier à la diffusion du plomb à travers l'électrode de platine. Néanmoins, la fenêtre de fabrication des films PMN sur Si est très restreinte à cause des problèmes d'instabilité du substrat à hautes températures. Certains défauts comme la porosité, sont parfois difficiles à éliminer. Ces problèmes sont éradiqués dès que l'on utilise un substrat monocristallin. La croissance de films PMN sur de tels substrats a pu permettre une étude originale en microscopie électronique à transmission. Les résultats obtenus montrent que le PMN a les mêmes caractéristiques structurales sous forme massive et film mince. Cependant, l'évolution du comportement du paramètre de maille avec la température semble être différente et même atypique dans le cas des films minces. L'expérience acquise dans l'élaboration de films PMN purs, a été mise à profit pour fabriquer des films minces 0.9PMN-0.1PT. Les conditions pour la réalisation de cette composition à faible teneur en PT, se sont avérées similaires au cas du PMN. Comme pour le PMN, l'évolution structurale avec la température est différente comparée à celles des matériaux massiques.

CHAPITRE 3

PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES ET ÉLECTROMÉCANIQUES DES FILMS MINCES (1-x)PMN-(x)PT

Dans le chapitre précédent, l'accent mis sur l'ensemble du procédé de fabrication des couches nous a permis d'obtenir, de façon reproductible, des films PMN et 0.9PMN-0.1PT de bonne qualité. Ce succès nous a autorisé à faire une caractérisation des propriétés diélectriques et électromécaniques de ces films minces des plus détaillée jamais réalisée jusqu'à présent. Nous allons présenter dans ce chapitre, d'une part les propriétés diélectriques et électromécaniques des films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT; les résultats obtenus seront comparés aux propriétés des matériaux massiques. D'autre part, du fait des faibles épaisseurs des films, nous allons montrer des comportements physiques inédits de ces matériaux relaxeurs sous des conditions jamais appliquées pour les céramiques et monocristaux. Des différences dans les comportements des films et des matériaux massiques ont pu être expliquées en terme de réponse de régions polaires soumises à des amplitudes de champs électriques très élevées.

3.1 INTRODUCTION

La littérature concernant les propriétés diélectriques et électromécaniques des films minces (1-x)PMN-(x)PT est très pauvre. Comme nous l'avons précédemment indiqué, ceci est dû, à la

difficulté de préparer ces films. L'utilisation de substrats et de méthodes d'élaboration inadéquates entraîne inévitablement la formation de secondes phases qui détériorent les propriétés diélectriques de ces couches. Au début de cette étude, seules quelques mesures de permittivité diélectrique (le plus souvent à température ambiante) et de polarisation avaient été réalisées.^[8-13] Mais aucune d'entre elles illustre un comportement relaxeur dans les films minces PMN. La primeur de cette étude a été de caractériser un tel comportement dans des films PMN cristallisés sur des substrats de Si.^[67] Il est encore aujourd'hui difficile de trouver dans la littérature des films PMN et 0.9PMN-0.1PT aux qualités comparables à celles présentées dans cette thèse. Depuis, l'attrait pour ces matériaux sous forme de film mince s'est développé. De nouvelles caractérisations diélectriques^[7, 69, 81, 85, 86, 90, 117, 118, 144, 147, 154-156] et électromécaniques^[7, 69, 118, 144, 147, 156] ont été réalisées. La synthèse de tous ces résultats révèle que les propriétés diélectriques et piézoélectriques des films (1-x)PMN-(x)PT sont inférieures, en terme de valeurs, à celles rencontrées dans les matériaux massiques. Plusieurs hypothèses commencent à être avancées pour expliquer ces résultats. Outre le fait de caractériser les propriétés de ces films, nous essaierons, dans ce chapitre, de clarifier quelques unes de ces hypothèses. De plus, les faibles épaisseurs des films ont permis notamment d'étudier le comportement de ces matériaux relaxeurs sous des champs AC et DC de fortes intensités.

3.2 PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

3.2.1 Caractéristiques cristallographiques et microstructurales des films mesurés

Les films PMN (section 2.2.2.1.a) et 0.9PMN-0.1PT (section 2.2.2.2) ont été déposés par centrifugation à partir de solutions de précurseurs avec un excès en Pb de 10 mol%. Tous les films cristallisés sur des substrats de Si, ont subi un traitement thermique rapide à 810°C pendant 30 s.

Les films PMN, Figure 3.1, ont été cristallisés respectivement sur des substrats $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (substrat type A) et $\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (substrat type B), [section 2.3.3.2.a]. Les diagrammes XRD indiquent que des orientations cristallographiques (111) et (100) préférentielles sont obtenues avec le substrat A (Figure 3.1A), tandis qu'avec le substrat B, une orientation aléatoire avec une texture (111) plus marquée est observée (Figure 3.1B). Pour les deux films, la présence de phases pyrochlores n'a pas été détectée par XRD, MEB et MET. L'examen MEB de la morphologie des films PMN suggère que la microstructure est dépourvue de secondes phases mais révèle la présence de quelques fissures pour ces deux films. Des films PMN (Figure 2.26) ayant une orientation cristallographique (100) ont été également utilisés. Cependant, une faible quantité de phases pyrochlores résiduelles et des

fissures ont été détectées dans ces derniers films.

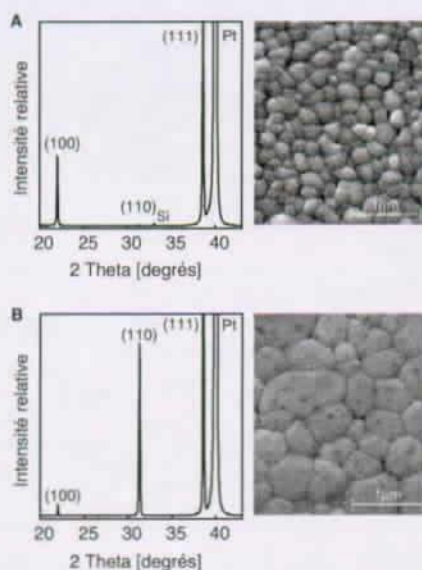


Figure 3.1: Diagrammes XRD et images MEB de la surface de deux films PMN cristallisés rapidement à 810°C pendant 30 s sur des substrats de types $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ pour le film (A) et $\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ pour le film (B). Les épaisseurs des films A et B sont respectivement 510 et 770 nm.

Les films 0.9PMN-0.1PT (section 2.3.4) sont cristallisés sur des substrats du type $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (substrat type A). Ils possèdent une orientation cristallographique (111) préférentielle mais des réflexions (100) et (110) sont présentes. Les examens de la morphologie des films 0.9PMN-0.1PT par XRD, MEB et MET confirment l'absence de seconde phase.

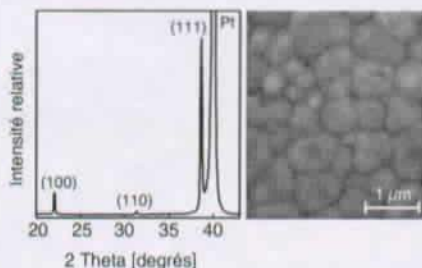


Figure 3.2: Diagramme XRD et image MEB d'un film 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm) cristallisé rapidement à 810°C pendant 30 s sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (substrat type A)

3.2.2 Caractérisations diélectriques et électromécaniques.

Un analyseur d'impédance (HP 4284A, Hewlett-Packard, Inc.) et une chambre où la température est régulée (Delta Designs 9023) ont été utilisés pour mesurer les propriétés diélectriques en fonction de la température. La température de l'échantillon est contrôlée grâce à une sonde Pt 100 (Omega Technologies) située sous le film. Les variations de la résistivité de celle-ci sont acquises par un multimètre (HP 34401A, Hewlett-Packard, Inc.). Les vitesses de chauffage et de refroidissement utilisées sont égales à 2°C/min. Les mesures sont effectuées tous les degrés et généralement à cinq fréquences (0.1, 1, 10, 100 et 1000 kHz). Si aucune information n'est précisée, les mesures de permittivité en fonction de la température sont acquises durant le refroidissement.

La réponse non-linéaire de la permittivité a été obtenue par conversion des charges induites collectées $[Q(t)]$ en voltage via un amplificateur de charge (Kistler 5011, Kistler Instruments, AG) (cf Annexe II). La non-linéarité de la permittivité n'a pas été mesurée avec un LCR mètre car le voltage de sa source contient elle même une composante non-linéaire. De plus, la méthode employée ici nous permet de faire directement l'acquisition des courbes P vs. E . Un amplificateur lock-in (SR830 DSP, Stanford Research System, Inc.) a été utilisé pour mesurer à la fois l'amplitude et la phase des différentes harmoniques du déplacement diélectrique. Le déplacement diélectrique non-linéaire $[D_3(E_0)]$ et la permittivité diélectrique $[\epsilon_{33}(E_0)]$ sont donnés par:

$$D_3(E_0) = Q(E_0) / A, \quad (3.1)$$

$$\epsilon_{33}(E_0) = D_3(E_0) / E_0 \quad (3.2)$$

où A est l'aire de l'électrode et E_0 l'amplitude du champ électrique.

Les courbes de polarisation ont été collectées à l'aide d'un oscilloscope digital (TDS 430, Tektronics, Inc.).

Les déplacements des films induits par les champs électriques ont été mesurés à l'aide d'un interféromètre à double faisceaux laser (Mach-Zehnder) développé au laboratoire.^[178, 157] La précision théorique de cet interféromètre est de l'ordre de 10^{-4} Å mais en réalité, à cause des bruits électriques et mécaniques, elle est plutôt de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} Å. La réponse du voltage pré-amplifiée de la photodiode est mesurée soit par amplificateur lock-in (SR830 DSP, Stanford Research System, Inc.) soit avec un oscilloscope digital (Lecroy 9314, Lecroy Corporation). Les champs AC et DC sont générés par un LCR mètre (HP 4284A, Hewlett-Packard, Inc.) Le coefficient piézoélectrique longitudinal d_{33} en fonction des champs DC ou AC peut être ainsi mesuré. La permittivité relative peut aussi être collectée en même temps sous les mêmes conditions. Les amplitudes de la première harmonique (déformation piézoélectrique, S_p) et de la seconde harmonique (déformation électrostrictive, S_e) de la déformation sont extraites grâce à un amplificateur lock-in. La déformation totale est mesurée à l'aide d'un oscilloscope à grande résolution (Lecroy 9314, Lecroy Corporation) doté de fonctions statistiques avancées. Le bruit contenu dans signal de la déformation est filtré simultanément par les caractéristiques de haute résolution de l'oscilloscope et par la moyenne du signal enregistré des centaines de fois. Il faut noter que $S=ME^2$, avec $E=E_0\sin\omega t$. Pour une réponse électrostrictive idéale $S = ME_0^2 - \frac{M}{2}E_0^2 \cos 2\omega t$. En générale, nous avons $S=M'E^2$ où $M'=M(E)$ et $S = a_0 + \left(\frac{a_1}{2}E_0^2 + \frac{a_2}{4}E_0^4\right) \cos 2\omega t + \dots$. Pour cette raison, nous reporterons comme M la valeur totale de l'amplitude de la seconde harmonique.

Les mesures pyroélectriques ont été réalisées à température ambiante grâce à un élément Peltier, sous des conditions dynamiques.^[158] La température de l'échantillon a été cyclée avec un signal de forme triangulaire d'amplitude de 1°C avec une fréquence de 10 mHz. L'avantage de cette méthode dynamique est de mesurer le véritable effet pyroélectrique en évitant les interférences générées par les courants stimulés thermiquement. Le coefficient pyroélectrique peut être calculé à partir du courant pyroélectrique induit. Durant les mesures, aucun champ électrique n'a été appliqué à l'échantillon.

3.3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.3.1 Comportement de la permittivité diélectrique

3.3.1.1 Dépendance en température de la permittivité diélectrique

Les Figures 3.3 et 3.4 illustrent le changement de la permittivité relative des films PMN et 0.9PMN-0.1PT en fonction de la température à différentes fréquences. Pour comparaison, la

Figure 3.5 décrit la dépendance en température de la permittivité relative et des pertes diélectriques à diverses fréquences de deux céramiques massives, PMN (a) et 0.9PMN-0.1PT (b). Le comportement relaxeur de ces films et des céramiques est évident avec une réponse ϵ -T diffuse, une dispersion des maxima de permittivités relatives en fréquence et une déviation de la loi de Curie-Weiss au dessus de T_{\max} (température où la permittivité est maximum). Aucun déplacement significatif de T_{\max} a été observé pour les films 0.9PMN-0.1PT ($T_{\max}=50^{\circ}\text{C}$ à 1 kHz) comparé aux céramiques massives ($T_{\max}=45^{\circ}\text{C}$ à 1 kHz, Figure 3.5). Cependant, pour les films PMN (Figure 3.3), un certain déplacement a été remarqué vers les hautes températures ($T_{\max}=10^{\circ}\text{C}$ à 1 kHz) comparé aux céramiques massives ($T_{\max}=-18^{\circ}\text{C}$) et aux monocristaux ($T_{\max}\sim-6^{\circ}\text{C}$ [159]).

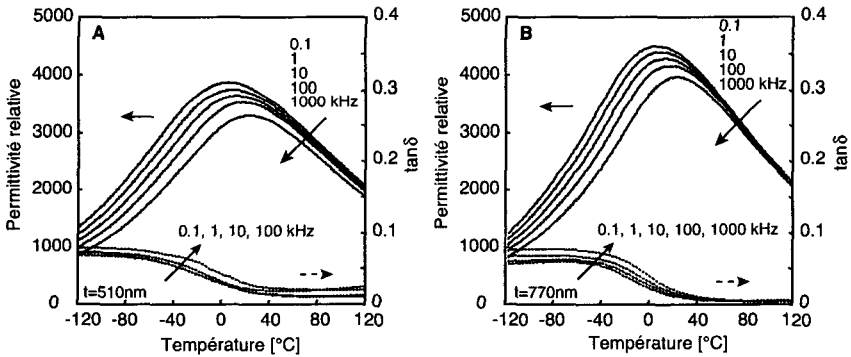


Figure 3.3: Dépendance en température et en fréquence de la permittivité relative et des pertes diélectriques de deux films PMN cristallisés respectivement sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (A) et $\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (B). Les mesures ont été réalisées avec un champ $E_{ac}=1 \text{ kV/cm}$.

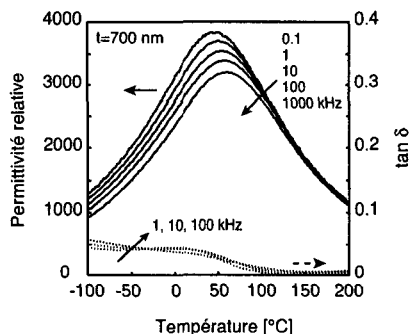


Figure 3.4: Dépendance en température et en fréquence de la permittivité relative et des pertes diélectriques d'un film 0.9PMN-0.1PT, d'épaisseur 700 nm, cristallisé sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. La mesure a été réalisée avec un champ $E_{ac}=2 \text{ kV/cm}$.

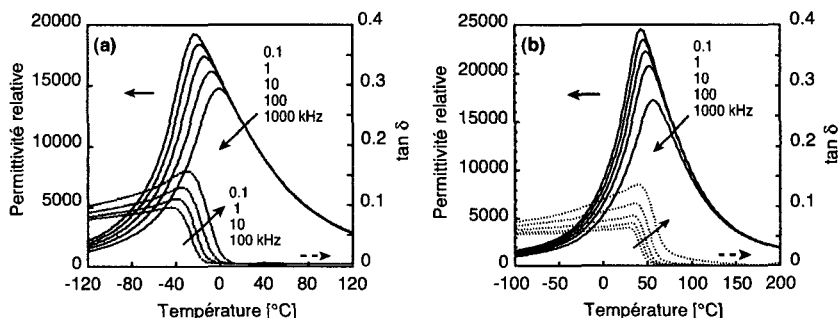


Figure 3.5: Dépendance en température de la permittivité relative et des pertes diélectriques de deux céramiques massives de PMN (a) et 0.9PMN-0.1PT (b) élaborées via la voie réactive à l'état solide entre oxydes. Les épaisseurs des céramiques sont respectivement 0.49 et 0.41 mm. Les mesures ont été réalisées avec un champ $E_{ac}=30 \text{ V/cm}$.

Alors que les comportements relaxeurs sont évidents, les maxima de permittivités des films PMN (3900 pour A et 4400 pour B, Figure 3.3) et 0.9PMN-0.1PT (3900, Figure 3.4) sont faibles par rapport aux céramiques massives de même compositions (19300 pour PMN et 23500 pour 0.9PMN-0.1PT, Figure 3.5). Ce résultat est aussi observé dans toutes les autres publications ayant attiré aux films minces $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ mais avec des valeurs $\epsilon(T_{\max})$ plus faibles que les nôtres.^[7, 12, 13, 64, 69, 81, 94, 117, 118, 147] L'origine de ces faibles valeurs de

permittivités reste encore obscure. Nous allons discuter parmi plusieurs paramètres, celui ou ceux qui peuvent induire ce phénomène.

(i) Cette valeur de la permittivité résulterait de la présence résiduelle de secondes phases (phases pyrochlores, PbO et MgO) ou/et de défauts dans les films (porosité par exemple). Cependant, il est peu probable que de petites quantités de pyrochlores et/ou de MgO, non détectées par analyses XRD, puissent réduire de telle façon la permittivité diélectrique des films minces. Tyunina *et al.*^[117] indiquent qu'une fine couche passive serait responsable de la faible permittivité dans leurs films. Par une structure de type "sandwich" (film / couche passive / électrode), la capacité totale serait alors la somme de capacités connectées en série et dépendrait fortement de l'épaisseur de cette couche interfaciale. Maria attribue cette dégradation de la permittivité à l'existence d'une phase PbO qu'il observe par analyses XRD.^[119] La présence de telles phases (PbO et/ou couche passive) n'a pas été détectée (par analyses XRD, MEB, MET et EDS) dans tous les films élaborés pour ce travail. De plus, du fait de la microstructure de nos films en grains columnaires, il est improbable que la réduction de la permittivité soit imputée à une phase secondaire aux joints de grains, même si elle est présente. Dans cette configuration parallèle, la permittivité de la phase s'ajoute à celle du film.

(ii) Un effet de volume engendré par les faibles épaisseurs des films, pourrait être responsable de cette faible permittivité. Ce paramètre n'a pas été étudié en détail lors de ce travail. Mais, au regard des observations MET (section 2.3.3.4.b), les régions d'ordre chimique qui interviennent dans les mécanismes des phénomènes diélectriques, ont des tailles similaires dans les céramiques massives et les films minces PMN. Par conséquent, si ce paramètre influe sur la réponse diélectrique, ce n'est vraisemblablement pas dû aux dimensions de ces zones ordonnées chimiquement.

(iii) L'ancrage du film imposé par le substrat pourrait avoir également des conséquences sur la permittivité. Lors de l'élaboration des films minces, de larges contraintes dans le plan se développent et peuvent fissurer les films. Elles affectent considérablement les propriétés diélectriques et électromécaniques des couches. Les contraintes générées par la préparation des films sont la somme de deux contributions.^[160, 161] La première est la contrainte interne qui résulte généralement de la croissance et de la microstructure des couches. Dans les films élaborés par sol-gel, les contraintes internes sont observées lors des rétrécissements importants induits par la pyrolyse et la cristallisation. Des imperfections de la microstructure (défauts, inclusions de particules) peuvent contribuer à ce type de contrainte. La deuxième source de contrainte apparaît lorsqu'il y a désaccord de maille dû à l'expansion thermique entre le film (α_f) et le substrat sous-jacent (α_s). De larges contraintes peuvent se développer lors du refroidissement. Contrairement au PZT, le PMN ne possède pas de transition de phase et il n'a pas de structure en domaines ferroélectriques. L'impact des contraintes sur les propriétés électromécaniques sera différent dans les films minces PMN. A notre connaissance, une seule étude a tenté de montrer et d'expliquer le rôle joué par les contraintes hétéroépitaxiales sur les

réponses diélectriques et piézoélectriques.^[118] Cependant, ces résultats succitent beaucoup d'interrogations et l'impact du substrat sur les propriétés des films minces (1-x)PMN-(x)PT reste encore indéterminé. Mis à part la faible valeur de $\epsilon(T_{\max})$, plusieurs auteurs^[10, 81, 87, 147] ont spéculé que des contraintes hétéroépitaxiales et thermiques dues à la différence des coefficients d'expansion thermique du film et du substrat, peuvent induire un déplacement de T_{\max} vers les basses températures. Nous montrerons par la suite que ce phénomène observé par tous ces auteurs, peut être aussi la conséquence de l'utilisation d'un champ électrique AC trop important pour stimuler la réponse diélectrique. De plus, pour des films PMN orientés (100) et cristallisés sur des substrats $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (Figure 3.8b), T_{\max} ($T_{\max} = -15^\circ\text{C}$ à 1 kHz) est similaire aux céramiques massives ($T_{\max} = -18^\circ\text{C}$). Les contraintes thermiques et hétéroépitaxiales pour ces films (100) sont ici identiques à celles précédemment décrites où les orientations cristallographiques étaient différentes. Nous montrerons aussi que, dans le cas de films PMN monocristallins, T_{\max} ne varie pas de façon significative quelque soit l'orientation cristallographique (100) ou (111). La texture des films n'a vraisemblablement pas d'effet conséquent sur le mouvement des températures T_{\max} . Le déplacement de T_{\max} dans les films polycristallins (1-x)PMN-(x)PT est probablement lié à une fabrication particulière et non pas à la présence de contraintes dans le films.

(iv) Comme il est possible d'obtenir des films avec des orientations cristallographiques préférentielles, la texture combinée à un ancrage du film par le substrat, pourrait avoir des effets sur l'amplitude de la permittivité diélectrique.^[162]

(v) La préparation du film, comme par exemple la température et le temps de frittage des films (810°C pendant 30s) comparés aux céramiques massives (1225°C pendant 2 h), influencerait la permittivité. Nomura *et al.*^[163] ont montré que, pour des céramiques de 0.9PMN-0.1PZT, l'amplitude de la permittivité à température ambiante augmentait avec la température de frittage. D'autres études^[164-167] rapportent que les propriétés diélectriques des céramiques massives de PMN sont dépendantes de la taille des grains, de la température de calcination et de frittage de ces céramiques. Papet *et al.*^[165] indiquent que la valeur de la permittivité relative et sa dispersion en fréquence décroient avec la taille des grains. Ils ont également observé que la température T_{\max} augmentait avec la diminution de la taille des grains. Comparés aux données de Papet pour des céramiques massives élaborées à 800°C , où les grains de PMN ont des dimensions comprises entre 0.2 et 1.1 μm , les films minces montrent des comportements de la permittivité et des pertes diélectriques similaires. Considérant la faible taille des régions polaires dans les relaxeurs, nous pouvons nous interroger si la réduction de la taille des grains en dessous de 0.2 μm puisse significativement affecter la réponse de la permittivité dans les relaxeurs. Cependant, cette diminution de la permittivité peut être causée par la manifestation d'autres mécanismes dans le matériau comme par exemple l'homogénéisation chimique durant le frittage à basse température. Ces mécanismes auraient une influence directe sur les propriétés relaxeurs. Dans les études de

Randall et Papet,^[165, 166] une phase PbO aux joints de grains a été observée par MET. Cette dernière n'a pas été détectée dans nos films.

(vi) La qualité intrinsèque des films est sans doute un paramètre important. Grâce à l'optimisation des procédés de fabrication, nous avons montré^[154] qu'en améliorant la qualité de nos films PMN en terme de microstructure, de réduction de la présence de défauts (porosité) et d'éradication des phases secondaires (pyrochlore), il était possible d'obtenir une augmentation significative de la valeur de la permittivité, jusqu'à $\epsilon'(T_{\max})=4500$, pour des films cristallisés sur des substrats Si. Nous montrerons par la suite que cette valeur peut être encore amplifiée, $\epsilon'(T_{\max})=7300$, grâce à l'utilisation des substrats STO_d qui permettent d'obtenir des films PMN monocristallins avec des concentrations en défauts réduites et où tous les problèmes relatifs à l'électrode inférieure (comme la diffusion de Pb à travers l'électrode de Pt) sont inexistants.

(vii) La réduction de la permittivité pourrait être provoquée par des dynamiques des régions polaires différentes dans les céramiques et les films minces. Par exemple, le nombre de défauts dans un matériau fabriqué à basses températures peut être plus important que celui du même matériau élaboré à hautes températures. Ces défauts peuvent être localisés à l'interface entre la matrice et les régions polaires, rendant ces dernières moins mobiles.

3.3.1.2 Influence de la température de recuit sur la permittivité

Due à la forte instabilité des substrats $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ à hautes températures ($>850^\circ\text{C}$), nous avons imaginé une étude où il a été possible de varier la température de recuit afin d'observer son impact sur la réponse diélectrique des films PMN. L'utilisation de substrats SrTiO_3 conducteurs a rendu possible non seulement cette étude mais également d'autres comme l'impact réel de l'orientation cristallographique et de la microstructure (monocristalline et polycristalline) sur la permittivité diélectrique. Toutefois, il s'est avéré que ces substrats ne sont pas de parfaits conducteurs. L'existence d'une couche passive à leurs surfaces leur donne un certain caractère capacitif. Cette anomalie est probablement la conséquence du polissage mécanique qui rend la surface amorphe sur une très faible épaisseur. Des traitements thermiques de ces substrats sont actuellement menés pour essayer d'éliminer cette couche capacitive. Dans les expériences effectuées dans ce travail, nous avons soustrait le comportement capacitif de ces substrats aux mesures afin d'extraire la valeur réelle de la permittivité des films PMN. Pour se faire, nous avons enregistré les comportements capacitifs d'un substrat seul et, en parallèle, un substrat où un film était déposé. Afin d'obtenir un résultat représentatif, les traitements thermiques ont été réalisés simultanément sur le film et le substrat vierge.

Le STO_d possède une transition de phase cubique-tétraгонаle à 105 K. De structure perovskite, il permet de faire croître des films PMN avec une bonne relation épitaxiale ($a_{\text{PMN}} \sim 4.046 \text{ \AA}$ et $a_{\text{STO}} \sim 3.905 \text{ \AA}$ à RT). Les coefficients d'expansion thermique pour ces deux

matériaux, sous forme massiques, sont similaires ($\alpha_{STO} \sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et pour $T > 600 \text{ K}$ ^[37] $\alpha_{PMN} \sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Cependant, le paramètre de maille du PMN sous forme de film mince possède une évolution atypique par rapport au monocristal, section 2.3.3.4.a. Nous n'avons pas déterminé le coefficient d'expansion thermique des films PMN.

La Figure 3.6a illustre le changement de la permittivité relative (K) en fonction de la température à diverses fréquences d'un film PMN d'orientation cristallographique (111), cristallisé sur STO_d (111) à 810°C pendant 30 s. Nous avons choisi le même profil thermique que celui utilisé pour les films PMN cristallisés sur Si afin de pouvoir comparer leurs propriétés diélectriques. Le comportement relaxeur de ce film monocristallin est évident. Comparée aux films cristallisés sur Si, la valeur maximale de ϵ' à 1 kHz est nettement supérieure et égale à 7300. Mise à part la présence de quelques pores, les analyses MET de ces films montrent que la microstructure est dépourvue de défaut (pyrochlores, MgO ...). La qualité du film semble être un facteur déterminant pour obtenir de grandes valeurs de K . Comme dans les monocristaux de $\text{PMN}^{[159]}$, T_{max} (1 kHz) pour ces films monocristallins est égale à 6°C . L'ancrage du film n'a donc pas d'influence sur le déplacement des T_{max} .

Tous les problèmes relatifs à l'électrode inférieure (comme la diffusion de Pb à travers l'électrode de Pt et l'instabilité du Pt à hautes températures) sont inexistantes avec l'utilisation de ces substrats STO_d . L'expérience suivante a été réalisée à partir de plusieurs films d'orientations cristallographiques différentes, (111) et (100), et préalablement cristallisés à $810^\circ\text{C}/30''$. Ces films ont subi des recuits différents dans un four classique (où les vitesses de chauffage et de refroidissement étaient identiques) avec une atmosphère saturante (PMN-PbO/PbZrO_3) pour limiter les pertes en plomb: un recuit à $1050^\circ\text{C}/60'$ pour le film PMN (111); des recuits à $810^\circ\text{C}/60'$, $1020^\circ\text{C}/15'$ et $1020^\circ\text{C}/60'$ pour 3 films PMN (100). Quelque soit le profil thermique utilisé, la présence de phases pyrochlores n'a jamais été détectée par analyses XRD, MET et EDS. Les Figures 3.6b et 3.7 illustrent l'effet de l'impact de ces recuits sur la permittivité relative des films PMN d'orientations cristallographiques (111) et (100). Dans le cas des films (100), Figure 3.7, il nous a été impossible d'extraire la valeur réelle de K pour les couches PMN car nous ne possédions pas de substrat vierge identique afin d'acquérir leurs comportements capacitifs. Par conséquent, nous avons préféré représenter les différents comportements de la permittivité relative de façon normalisée par rapport à la plus faible valeur rencontrée ici pour un recuit à $1020^\circ\text{C}/60'$. Les films PMN (111) montrent une dispersion limitée en fréquence au dessus de T_{max} (Figure 3.6). Nous montrerons que cette dispersion peut être atténuée par un deuxième traitement thermique après le dépôt des électrodes supérieures de Pt (section 3.3.1.3).

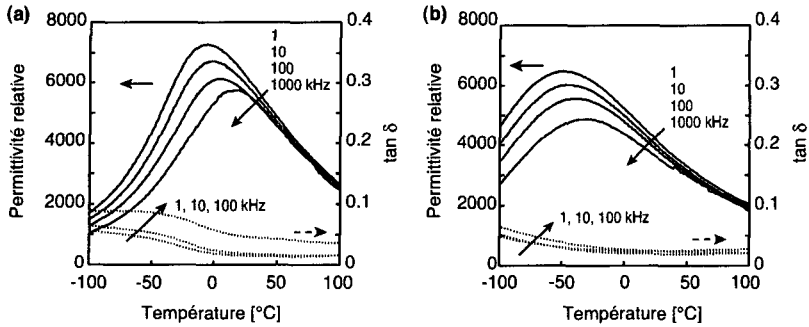


Figure 3.6: Dépendance en température de la permittivité relative et des pertes diélectriques d'un film PMN monocristallin ($t=400$ nm) d'orientation cristallographique (111) cristallisé sur un substrat STO_d (111) à $810^\circ\text{C}/30''$ (a) puis recuit à $1050^\circ\text{C}/60'$ (b). La mesure a été réalisée avec un champ $E_{ac}=2.5$ kV/cm.

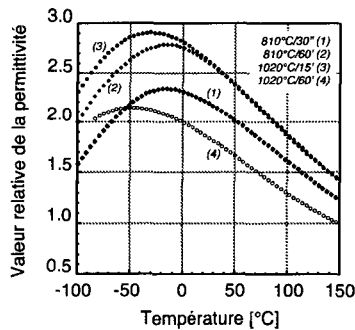


Figure 3.7: Dépendance en température de la permittivité relative normalisée, à 1 kHz, des films PMN (100) ($t=400$ nm) cristallisés à $810^\circ\text{C}/30''$ sur STO_d (100) et recuits à différentes températures. La permittivité relative a été normalisée avec la plus faible valeur rencontrée dans ces films ($\epsilon'_{totale}=780$ à 150°C pour le film recuit à $1020^\circ\text{C}/60'$).

Après analyse des résultats, deux tendances semblent apparaître.

(i) Comme nous l'avons déjà anticipée auparavant, la première est une augmentation de la valeur de ϵ' lorsque le recuit à 810°C est plus long (60 min). Ce temps a permis d'augmenter significativement la qualité intrinsèque du film comme par exemple la disparition de la porosité résiduelle, d'obtenir des couches mieux frittées et une meilleure homogénéisation chimique.

(ii) La deuxième tendance est un déplacement des T_{max} lorsque la température et le temps

de recuit augmentent. Ce phénomène est observé quelque soit l'orientation cristallographique du film. T_{\max} (à 1 kHz) varie de -15 à -50°C lorsque le profil thermique change de 810°C/60' à 1020°C/60'. Un tel phénomène n'a, à notre connaissance, jamais été rapporté dans la littérature pour les films minces (1-x)PMN-(x)PT. Une analogie peut être faite avec les travaux de Chu *et al.*^[168, 169] réalisés sur des céramiques massives $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ et également de Bidault *et al.*^[151] sur des céramiques massives de 0.9PMN-0.1PT. Ces auteurs ont étudié l'effet des lacunes de Pb sur la réponse diélectrique de ces céramiques. L'introduction de lacunes de plomb pour ces deux matériaux désordonnés, inhibe le couplage des dipôles à longue distance. En conséquence, la transition de phase relaxeur-normal ferroélectrique (R-nFE) est progressivement atténuée et intervient à plus basses températures. Chu rapporte même un comportement relaxeur pour ces céramiques de PST pour une teneur en lacunes de Pb égales à 3.5%. Les valeurs maximales de ϵ' diminuent avec l'augmentation des lacunes de Pb. Pour les films minces PMN, plus le traitement thermique est long et élevé en température, plus le déplacement des T_{\max} devient important. Il semblerait également que, pour nos films PMN, les valeurs maximales de ϵ' diminuent légèrement avec le traitement thermique. Dans le cas des films, il est raisonnable de suspecter la perte de la stoechiométrie en Pb lors de recuits prolongés à hautes températures.

Les analyses MET ont révélé la présence de dislocations au niveau de l'interface film/substrat. Par conséquent, nous pouvons assumer que les contraintes hétéroépitaxiales et thermiques dans ces films cristallisés sont minimisées au maximum. Les déplacements des T_{\max} ainsi que la diminution de la permittivité ne peuvent, dans ce cas présent, être induits par des contraintes dans les films minces PMN.

3.3.1.3 Effet du recuit des électrodes supérieures sur le comportement de la permittivité

Comparés aux céramiques massives, les films PMN et 0.9PMN-0.1PT montrent une dispersion limitée en fréquence au dessus de T_{\max} . Tyunina *et al.*^[117] suggèrent que la présence d'une interface de mauvaise qualité peu permettre un comportement "relaxeur" dans les films minces. Nous allons montrer ici que cet effet peut disparaître à l'aide d'un traitement thermique.

Nos investigations tendent à montrer que ce phénomène pourrait résulter d'une mauvaise qualité d'interface entre l'électrode supérieure et le film. Un endommagement de la surface du film, causé par la déposition d'électrodes supérieures de Pt (par pulvérisation cathodique) et par pattern des condensateurs individuels sous attaque plasma, pourrait être la cause de cette dispersion. Les Figures 3.8 et 3.9 illustrent les comportements de la permittivité relative en fonction de la température à diverses fréquences de deux films (un PMN orienté (100) et un 0.9PMN-0.1PT) avant (a) et après (b) un recuit "post-fabrication" de l'ensemble Pt/(1-x)PMN-(x)PT/Pt dans l'oxygène à 600°C pendant 15 min. Ce recuit réduit très fortement la dispersion en fréquence au dessus de T_{\max} (Figures 3.8a et 3.9b). Il a été suggéré que ce traitement

thermique pouvait améliorer le contact entre les électrodes et le film mince en favorisant la diffusion des électrodes supérieures de Pt dans les films (1-x)PMN-(x)PT^[78, 170] et/ou par relaxation des charges aux interfaces.^[86, 171]

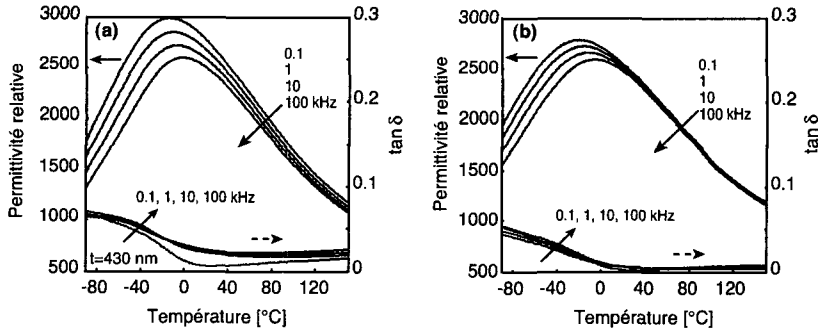


Figure 3.8: Dépendance en température et en fréquence de la permittivité relative et des pertes diélectriques d'un film PMN, orienté préférentiellement (100), cristallisé sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ avant (a) et après (b) un recuit des électrodes supérieures de Pt à $600^\circ\text{C}/15$ min. Les mesures ont été réalisées avec un champ $E_{ac}=1$ kV/cm.

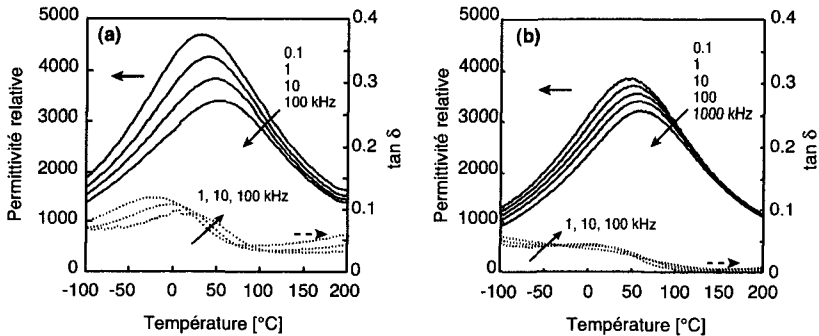


Figure 3.9: Dépendance en température et en fréquence de la permittivité relative et des pertes diélectriques d'un film 0.9PMN-0.1PT, d'épaisseur 700 nm, cristallisé sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ avant (a) et après (b) un recuit des électrodes supérieures de Pt à $600^\circ\text{C}/15$ min. Les mesures ont été réalisées avec un champ $E_{ac}=2$ kV/cm.

Il subsiste encore, après ce recuit à $600^\circ\text{C}/15$ min, une légère dispersion en fréquence au dessus de T_{\max} . Ce traitement thermique n'est donc pas optimum. Le danger d'augmenter la

température ou/et le temps du recuit aurait pour cause la détérioration des électrodes supérieures de platine. Pour illustrer cette dégradation des électrodes, nous avons effectué un recuit du film avec ces électrodes dans l'oxygène à 800°C pendant 10 min. L'observation MEB de la surface d'une électrode, Figure 3.10, révèle que l'uniformité du platine s'est nettement altérée. A cette température et afin de minimiser les énergies de surfaces, le platine qui a recristallisé, semble se réorganiser en forme d'îlot. Ce phénomène commence à la périphérie de l'électrode circulaire. L'électrode devient très poreuse et par conséquent l'aire de celle-ci varie énormément. La diminution de la permittivité observée après le recuit à 600°C/15 min (Figures 3.8 et 3.9) est peut être la conséquence de ce changement de la surface de l'électrode supérieure de Pt. L'aire de l'électrode, après ce traitement thermique, serait plus petite. Pour déterminer ϵ' , nous avons utilisé la surface avant le recuit et par conséquent la valeur de ϵ' devient artificiellement plus petite.

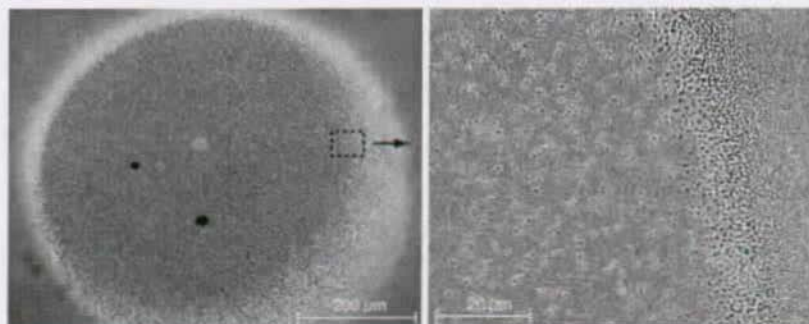


Figure 3.10: Images MEB de la surface d'une électrode de Pt après un recuit à 800°C pendant 10 min sous oxygène.

3.3.1.4 Influence du champ AC sur le comportement de la permittivité

La non-linéarité de la réponse de la polarisation dans les relaxeurs a été étudiée par plusieurs auteurs.^[172, 173] Nous allons parler ici de la non-linéarité des propriétés diélectriques des films PMN et 0.9PMN-0.1PT dans une gamme de champs plus étendue. Les faibles épaisseurs des films ne permettent pas facilement l'application de champs électriques faibles. Comme nous allons le montrer, le choix des conditions de mesures (force du champ) peut altérer significativement le comportement diélectrique des films.

La permittivité a été déterminée en mesurant la réponse de la polarisation des films en fonction de l'amplitude du champ (Figure 3.11). La permittivité est calculée par P_1/E_{ac} où E_{ac} est l'amplitude du champ électrique et P_1 est l'amplitude de la réponse de la première harmonique de la polarisation. La permittivité relative pour ces deux compositions montrent un maximum où le comportement de la polarisation en fonction du champ devient fortement non-

linéaire (section 3.3.2). La permittivité décroît avec l'augmentation de l'amplitude du champ lorsque les champs E_{ac} sont supérieurs à 2.39×10^6 et 1.62×10^6 V/m respectivement pour PMN et 0.9PMN-0.1PT.

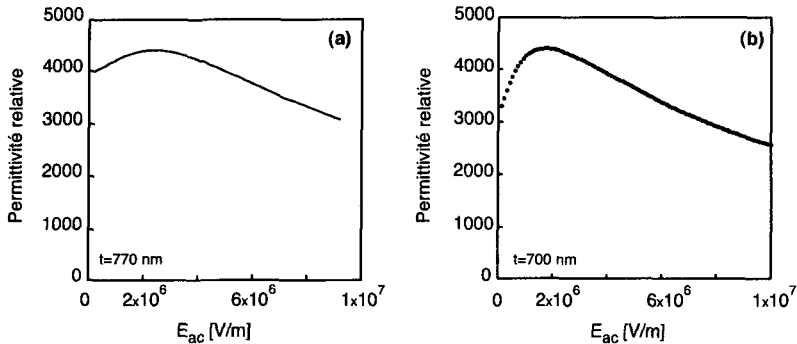


Figure 3.11: Permittivité relative en fonction du champ électrique AC pour un film PMN (a) 0.9PMN-0.1PT. Les mesures ont été réalisées respectivement à 123 Hz (a) et 340 Hz (b).

Le changement de la permittivité relative d'un film 0.9PMN-0.1PT en fonction de la température à diverses fréquences pour différents champs AC est représenté par la Figure 3.12. La permittivité relative des films minces montre un comportement similaire à celui des céramiques massives^[174, 175] et des monocristaux.^[176, 177] L'augmentation de l'amplitude du champ déplace les maxima de la réponse ϵ' vs. T vers les basses températures. Grâce aux faibles épaisseurs des films, nous avons pu mesurer la réponse de la permittivité relative en fonction de la température sous des champs AC plus importants que ceux habituellement employés dans les matériaux monocristallins et polycristallins. Comme indiquée par la Figure 3.12, la permittivité relative augmente jusqu'à un maximum puis diminue avec l'accroissement du champ AC. Les phénomènes de relaxation et de dispersion en fréquence augmentent avec le champ AC. Avec l'augmentation du champ AC appliqué, les interactions entre les régions polaires provenant d'un état gelé disparaissent à cause de la destruction de "l'état vitreux".^[177] Comme proposés par Colla *et al.* pour les céramiques massives, il apparaît que, pour les films 0.9PMN-0.1PT, plusieurs régimes d'amplitudes de champs AC existent, dans lesquels divers types de contributions influent fortement sur la relaxation diélectrique. Sous de faibles champs AC, un mécanisme vitreux domine et engendre les caractéristiques linéaires typiques relaxeurs. Sous champs AC modérés, une contribution de type vibration des parois délimitant les phases polaires et paraélectriques contribue à la non-linéarité dans la réponse diélectrique du relaxeur. Et sous champs élevés, le mouvement des parois des domaines polaires peut entraîner une inversion de la polarisation ou l'interaction entre les

régions polaires. Par conséquent, l'élimination de frontières par leur coalescence aura pour effet de réduire la permittivité.^[41] Nos résultats peuvent donc apporter des informations essentielles sur les champs nécessaires pour renverser P_s ou pour entraîner l'annihilation des frontières entre les régions polaires lors de leurs mouvements sous champs intenses. Une analyse approfondie est nécessaire pour distinguer les deux mécanismes. Le renversement de la polarisation donnerait des résultats en accord avec le modèle superparaélectrique, mais celui-ci a été démontré incohérent avec les autres données expérimentales obtenues par Glazounov et Tagantsev à faibles champs.^[41] Par contre, la diminution du nombre des frontières entre les régions polaires, sous des champs intenses, est en accord avec le modèle proposé par Glazounov et Tagantsev.

Quelque soit l'orientation cristallographique, l'effet du champ AC sur la réponse diélectrique des monocristaux PMN est isotrope à faibles champs.^[176] Cependant, cet effet n'a pas été étudié dans le cas des films minces.

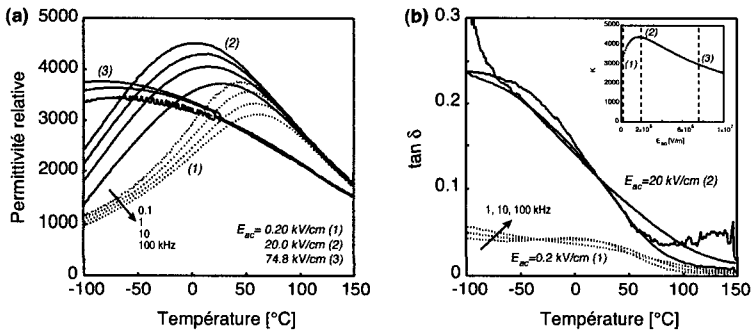


Figure 3.12: Dépendance en température de la permittivité relative (a) et des pertes diélectriques (b) d'un film 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm) à plusieurs fréquences. Les mesures ont été réalisées sous trois champs électriques: $E_{ac}=0.2, 20$ et 74.8 kV/cm. (b) La figure incrustée qui représente la permittivité relative en fonction du champ électrique permet de visualiser la position des différents champs AC appliqués (1, 2, 3).

La relation de Vogel-Fulcher^[38, 178] qui décrit la dépendance en température du maximum de permittivité, n'a pas pu être vérifiée dans le cas de nos films minces. Ceci est dû à la dispersion résiduelle de la permittivité à hautes fréquences qui peut être liée au montage expérimental. De plus, les champs AC utilisés pour les mesures de permittivité ($E_{ac(min)}=0.2$ kV/cm pour les films 0.9PMN-0.1PT) ne peuvent pas être considérés comme faibles. Sous de telles conditions, la relation de Vogel-Fulcher semble ne plus être valide.

Par conséquent, nos résultats suggèrent que cette forte dispersion diélectrique et le déplacement des T_{max} rapportés par plusieurs auteurs (comme par exemple ^[87, 147]) peuvent être

produits par l'utilisation de champs AC de fortes intensités. Le déplacement des pics avec l'épaisseur attribué à l'effet des contraintes^[87] peut être occasionner par l'application de champs AC trop intenses utilisés par ces auteurs.

3.3.1.5 Influence du champ DC sur le comportement de la permittivité

L'effet du champ DC, à température ambiante, sur la permittivité diélectrique des films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT est illustré par les Figures 3.13 et 3.14. Les fines hystérèses observées acquiescent du comportement de type relaxeur pour ces deux compositions. Les comportements des permittivités montrent une forte dépendance vis à vis du champ DC. Pour les films 0.9PMN-0.1PT et contrairement au films PMN, une dispersion en fréquence de la permittivité relative est observée (Figure 3.14b). Si l'on se réfère au comportement de la permittivité en fonction de la température (Figure 3.4), ce phénomène est normal car à température ambiante, nous nous trouvons dans le domaine où la dispersion en fréquence est importante. La décroissance de l'amplitude de la permittivité ainsi que cette dispersion en fréquence pour la composition 0.9PMN-0.1PT, sont des manifestations similaires à celles rencontrées dans les matériaux massiques.^[179]

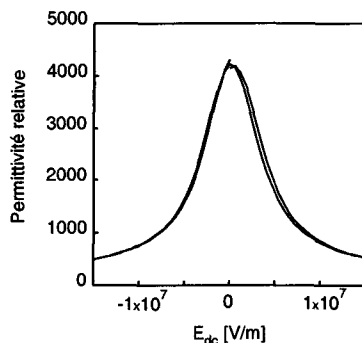


Figure 3.13: Evolution de la permittivité relative d'un film PMN ($t=770$ nm) cristallisé sur un substrat $PbTiO_3/Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ en fonction du champ électrique DC (amplitude du champ AC=5 kV/cm et $f=5$ kHz),

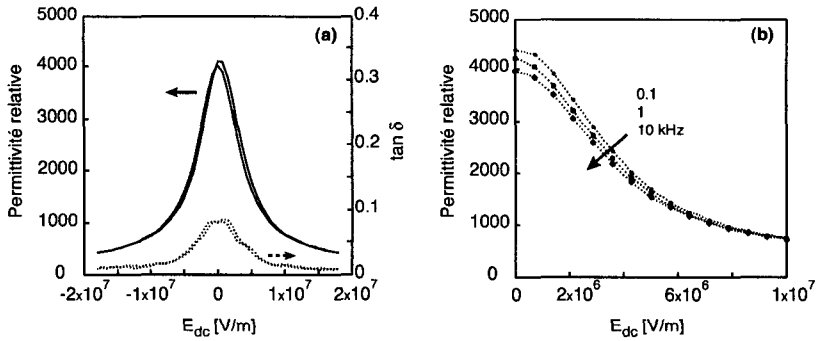


Figure 3.14: Evolution de la permittivité relative d'un film 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm), cristallisé sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, en fonction du champ électrique DC. Pour (a) l'amplitude du champ AC est égale à 5 kV/cm et pour (b) l'amplitude du champ AC=20 kV/cm. La fréquence utilisée est 5 kHz.

Le développement qui va suivre est basé sur l'hypothèse que les régions polaires sont de symétrie rhomboédrique. Pour les monocristaux, la contribution de la permittivité diélectrique est déterminée par la surface des domaines polaires, S , et la concentration N de régions polaires, $\epsilon \propto NS.F_g$. F_g est un facteur géométrique qui représente la fraction des régions polaires orientée dans la direction du champ. Elle est donc proportionnelle à $N.S.\cos^2\theta$ et doit être moyennée sur toutes les valeurs possibles de θ . (θ est l'angle entre la polarisation spontanée locale, \vec{P}_s , et le champ appliqué \vec{E}). La Figure 3.15 illustre les possibles orientations des régions polaires permises par la direction du cristal: pour l'axe $\langle 100 \rangle$, $\cos^2\theta = 1/3$ et pour $\langle 111 \rangle$, $\cos^2\theta = 1$ et $1/9$.^[176]

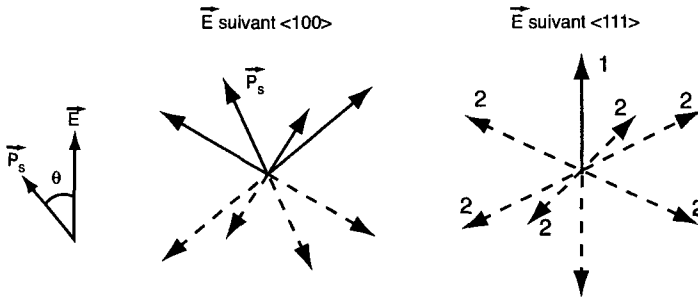


Figure 3.15: Représentation schématisée des 8 orientations possibles des régions polaires permises par la direction du cristal du PMN. Les lignes continues montrent les orientations préférentielles des régions pour le champ DC, \vec{E} , appliqué vers le haut.^[176]

La diminution de la permittivité avec l'augmentation du champ DC est reliée à l'interaction des régions polaires avec les champs de fortes intensités. Cet effet résulte de deux mécanismes. (i) Le champ DC force les régions polaires à se réorienter dans la direction du champ (ϵ augmente car $\cos\theta$) et (ii) provoque la coalescence de régions polaires voisines entraînant une diminution de la surface totale des frontières de celles-ci (ϵ diminue car NS diminue). Ces deux effets ont des tendances opposées et dépendantes de l'orientation cristallographique du film. La composante non-linéaire de la partie réelle de la permittivité, $\Delta\epsilon_{dc}'$, est définie comme la différence entre les permittivités mesurées à un champ DC donné et sans champ: $\Delta\epsilon_{dc}' = \epsilon'(E_b) - \epsilon'(0)$. Plusieurs auteurs (comme par exemple Glazounov^[176]) ont montré que pour une orientation $\langle 111 \rangle$ du cristal, $\Delta\epsilon_{dc}'$ doit être positive (Figure 3.16c; le premier mécanisme est dominant). Pour une orientation $\langle 100 \rangle$, $\Delta\epsilon_{dc}'$ est négative car $\cos^2\theta = 1/3$ (constant) et NS diminue (Figure 3.16a). Ceci est expliqué par le fait que pour les orientations $\langle 100 \rangle$ seulement (ii) peut contrôler la dépendance en champ de la permittivité relative et pour $\langle 111 \rangle$, un effet combiné de (i) ($\Delta\epsilon_{dc}' > 0$) et (ii) ($\Delta\epsilon_{dc}' < 0$) est présent. Pour nos films, Figure 3.17, $\Delta\epsilon_{dc}'$ est négative malgré une orientation cristallographique (111) préférentielle. Ceci suggère que la coalescence de régions polaires voisines joue un rôle majeur. Lorsque l'amplitude des champs (pour des champs intenses) augmente, la permittivité décroît (Figure 3.11) et $\Delta\epsilon_{dc}' < 0$ pour des films orientés (111). Par conséquent, nous avons mis en évidence, à partir de deux différents résultats (dépendance de ϵ en fonction des champs AC et DC), que sous champs intenses, la permittivité diminue à cause de la réduction du nombre de frontières (coalescence des régions polaires).

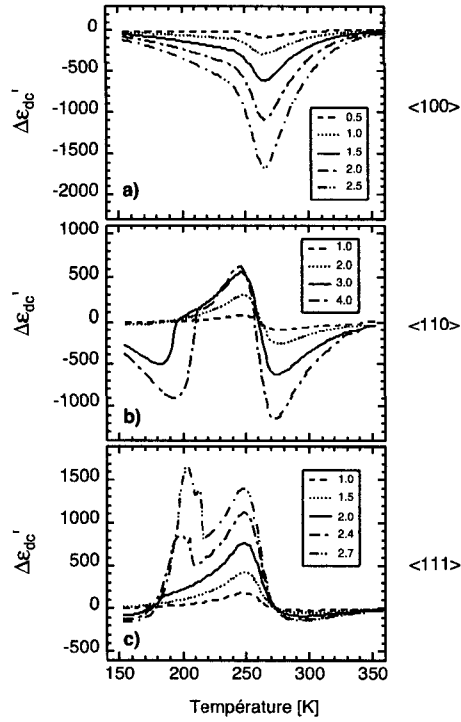


Figure 3.16: Composante non-linéaire, $\Delta\epsilon'_{dc}$, de la permittivité diélectrique relative des monocristaux mesurée à 1 kHz sous différents champs DC (l'unité des champs donnés en légende est kV/cm): suivant les directions <100> (a), <110> (b) et <111> (c).^[41]

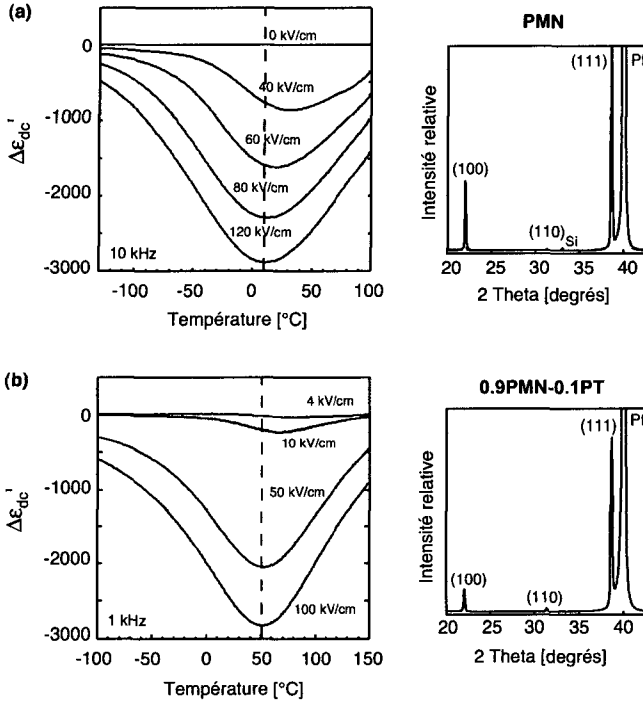


Figure 3.17: Composante non-linéaire, $\Delta\epsilon'_{dc}$, de la permittivité diélectrique relative des films PMN (a) et 0.9PMN-0.1PT (b). Les diagrammes XRD sont également représentés pour évaluer l'orientation cristallographique de ces films

Il est intéressant de comprendre pourquoi, pour des films orientés (111), uniquement la coalescence des régions polaires joue un rôle et pas leurs orientations. Ceci pourrait suggérer: (i) qu'au regard de tous les champs DC utilisés, aucun n'est assez intense pour orienter tous les dipôles, (ii) que les dipôles ne peuvent pas être réorientés même lors d'applications de champs importants (c'est à dire que l'orientation des dipôles est fixée par les centres d'ancrage), (iii) du fait des contraintes en tension dans le film, il n'existe que des dipôles orientés suivant les directions "2" (notées dans la Figure 3.15) et $\cos^2\theta=1/9$. Cette situation est similaire à celle rencontrée pour les films orientés (100).

Si $\Delta\epsilon'_{dc} < 0$ est gouverné par la coalescence des régions polaires, à des champs suffisamment importants, cet effet doit donc se saturer. La Figure 3.18 représente $\Delta\epsilon'_{dc}$ normalisée par rapport à la valeur de la permittivité à $E_{dc}=0$ kV/cm, $\epsilon'(0)$, en fonction de E^2 .

Dans les céramiques massives, $\Delta\epsilon_{dc}' \propto E^2$. Pour les films minces, cette relation tend à se saturer lorsque les champs deviennent très intenses indiquant une saturation du processus de coalescence des régions polaires.

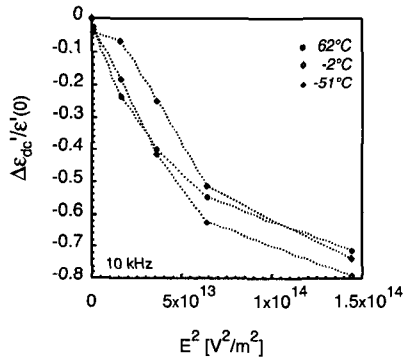


Figure 3.18: Partie non-linéaire, $\Delta\epsilon'_{dc}$, de la permittivité diélectrique relative des films PMN normalisée par rapport à la valeur de la permittivité à $E_{dc}=0$ kV/cm, $\epsilon'(0)$ (valeurs à 10 kHz) en fonction du carré du champ DC (orientation cf Figure 3.17a).

3.3.1.6 Transition de phase ferroélectrique induite par un champ DC

Les matériaux relaxeurs ont la particularité de transiter dans une phase ferroélectrique sous l'application de champs DC (voir section 1.2.2.3). La Figure 3.19 met en évidence l'anomalie de la permittivité relative d'une céramique de PMN en fonction de la température qui correspond à la transition dans une phase polaire. La courbe a été acquise au chauffage après l'application au refroidissement d'un champ DC: régime ZFHaFC ("Zero Field Heating after Field Cooling").

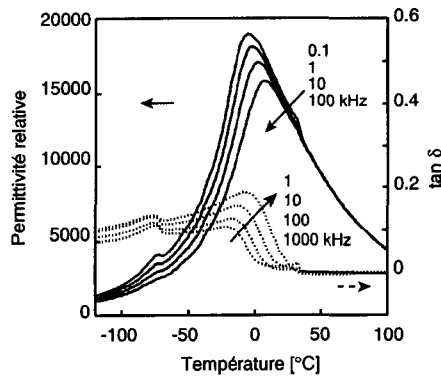


Figure 3.19: Comportement de la permittivité relative et des pertes diélectriques d'une céramique massive PMN mesurée dans un régime ZFHaFC ($E_{dc} = 4 \text{ kV/cm}$) en fonction de la température.

Contrairement aux céramiques massives et aux monocristaux, [28, 149, 150, 180] aucune anomalie associée à la transition induite par le champ dans une phase ferroélectrique, a été observée dans les films PMN et 0.9PMN-0.1PT orientés (111) quelque soit le régime utilisé: application du champ au refroidissement (FC) et au chauffage après un refroidissement sous champ (FHaFC). Pourtant la Figure 3.20 montre clairement qu'un état ferroélectrique qui a été induit par de grands champs AC, existe à basse température dans les films minces PMN. Le comportement hystérétique de la polarisation sous champ AC, à -160°C , témoigne de la présence d'un ordre polaire à longue distance synonyme d'un état ferroélectrique. Cependant, les courbes hystérétiques sont plus inclinées que celles obtenues pour les céramiques massives de PMN,^[41] obtenues approximativement à la même température. Cette inclinaison est expliquée par la présence de régions non-polaires qui apparaissent lorsque le champ décroît (modèle composite) et créent des champs dépolarisants associés à ces régions. Il apparaît que l'état ferroélectrique est métastable dans les films minces PMN, même à très basses températures. D'autre part, l'inclinaison peut être provoquée par la présence d'un champ dépolarisant macroscopique comme dans le cas des films de PZT, dans lesquels ce champ a pu être associé avec l'interface film-électrode.^[181] Nous montrerons plus loin qu'un gradient de charges existe dans nos films et que cette distribution inhomogène des charges (polarisation) peut contribuer à de forts champs dépolarisants dans les films. La faible permittivité de nos films (1-x)PMN-(x)PT est peut être également associée à la présence de ce champ dépolarisant. De plus, les champs AC utilisés pour les mesures de permittivité (par exemple $E_{ac(min)} = 0.2 \text{ kV/cm}$ pour les films 0.9PMN-0.1PT) ne peuvent pas être considérés comme faibles. Sous de telles conditions et associées à la faible permittivité, l'anomalie diélectrique

due à la transition de la phase ferroélectrique induite par un champ DC n'est peut être pas visible dans nos films minces.

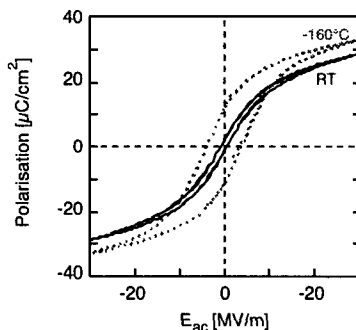


Figure 3.20: Comportement de la polarisation diélectrique en fonction du champ AC à température ambiante et à -160°C pour un film PMN de 415 nm d'épaisseur.

Les Figures 3.21, 3.22 et 3.23 illustrent les changements de la permittivité relative et des pertes diélectriques des films PMN et 0.9PMN-0.1PT en fonction de la température à différents champs DC appliqués durant le refroidissement. Lorsque le champ DC augmente en intensité, T_{max} semble se déplacer vers les basses températures (courbes des pertes diélectriques, Figure 3.23b). Un déplacement contraire semblerait apparaître pour les céramiques massives.^[182] Les films PMN et 0.9PMN-0.1PT montrent un comportement identique lors de l'application de champs DC: disparition de la dispersion en fréquence et stabilité de la permittivité sur une large plage de températures lorsque des champs DC importants sont appliqués. Les pertes diélectriques sont aussi réduites par l'application d'un champ DC et montrent un maximum moins prononcé d'intensité. Une fois de plus, ceci peut être interprété par la coalescence des régions polaires et de la diminution du nombre d'interfaces entre elles; ce qui aura pour conséquence de réduire la permittivité. La stabilité de la permittivité dans une large gamme de température sous un fort champ DC peut être un avantage pour d'autres applications des films minces comme par exemple les condensateurs X7R. Du fait de la faible épaisseur des films minces et contrairement aux matériaux massifs, le champ DC nécessaire pour obtenir cet effet n'est que de 4 V. Nous obtenons alors un matériau sous forme de film mince dont la permittivité relative est stable en intensité (~ 1400) et non dispersive en fréquence dans la gamme d'utilisation usuelle des composants électroniques ($-50^\circ\text{C} < T < +100^\circ\text{C}$).

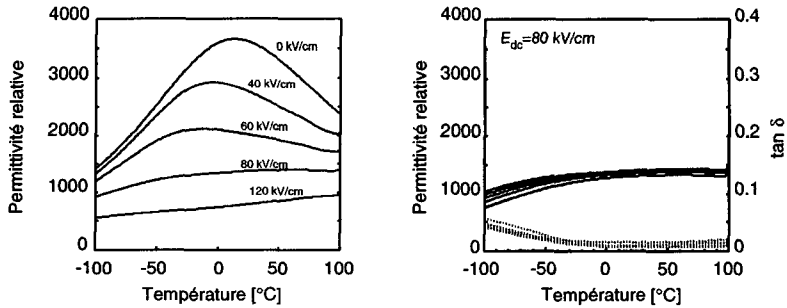


Figure 3.21: (a) Permittivité relative d'un film PMN de 510 nm d'épaisseur, cristallisé sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, sous différents champs DC. (b) Dépendance en température de la permittivité relative à plusieurs fréquences sous un champ $E_{dc} = 80$ kV/cm. Les mesures ont été réalisées avec un champ $E_{ac} = 1$ kV/cm et à 10 kHz.

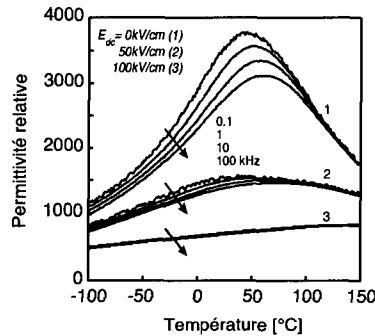


Figure 3.22: Dépendance en température et en fréquence de la permittivité diélectrique relative d'un film 0.9PMN-0.1PT ($t = 700$ nm) sous différents champs DC appliqués.

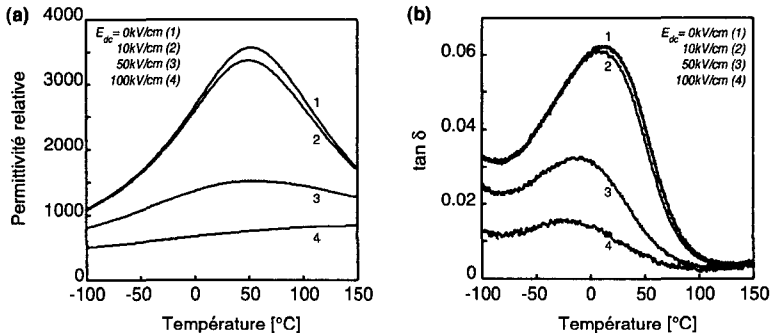


Figure 3.23: Evolutions de la permittivité relative (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction de la température sous différents champs DC appliqués: E_{dc} = 0, 10, 50, 100 kV/cm numérotés respectivement 1, 2, 3, 4. Les mesures ont été réalisées avec un champ AC d'amplitude = 0.2 kV/cm et à 1 kHz.

3.3.2 Comportement de la polarisation diélectrique

Les comportements de la polarisation des films PMN (770 nm) et 0.9PMN-0.1PT (700 nm) à température ambiante sont représentés par la Figure 3.24. Les fines hystérèses observées témoignent du comportement relaxeur de ces films. Si l'on se réfère aux travaux de Schmidt *et al.*^[26] menés sur des monocristaux de PMN, il n'est pas surprenant d'observer une petite hystérèse pour ces films à température ambiante car ces derniers possèdent une texture cristallographique (111) préférentielle. Pour des champs AC supérieurs à 2×10^6 V/m pour PMN et 1.62×10^6 V/m pour 0.9PMN-0.1PT, le comportement de la polarisation en fonction du champ devient visiblement non-linéaire. Il est intéressant de noter que des champs électriques plus intenses doivent être appliqués pour obtenir une polarisation comparable à celle des céramiques massives.^[179, 183] Par exemple, pour avoir une polarisation égale à 0.2 C/m^2 , il est nécessaire d'appliquer des champs AC égaux à 20 kV/cm pour les céramiques massives^[183] et à 100 kV/cm pour les films minces 0.9PMN-0.1PT. Ceci donne des indications supplémentaires à propos des différences dans les dynamiques des régions polaires pour les films minces et les céramiques massives.

Les mesures de $P(t)$ vs. $E_{ac}(t)$ indiquent que les courbes se déplacent suivant l'axe du champ lorsque l'amplitude E_{ac} augmente. Les déplacements sont dans la direction du champ positif pour les films PMN relatifs à l'électrode supérieure et dans la direction du champ négatif pour les films 0.9PMN-0.1PT. Ils peuvent témoigner de l'augmentation du champ coercitif dans une direction ou de la croissance d'un champ électrique interne dans les films.

Les champs équivalents au déplacement des courbes de polarisation ont été calculés comme étant la moitié de la différence entre les champs coercitifs positif et négatif des courbes. Ils sont notés E_{shift} (Figure 3.24a' et b'). La valeur de E_{shift} pour les films 0.9PMN-0.1PT est approximativement 4 fois plus grande que celle obtenue dans les films PMN. Comme nous le verrons par la suite (section 3.3.5), un mécanisme lié à la présence d'un gradient de charges inhomogène dans les films relaxeurs peut expliquer ce déplacement des courbes de polarisation avec l'augmentation de l'amplitude du champ AC.

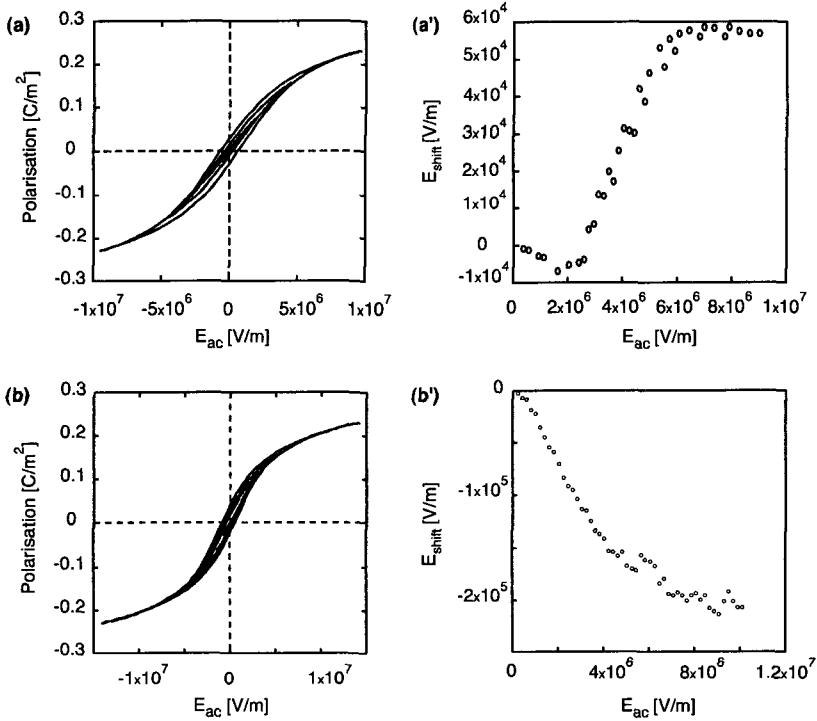


Figure 3.24: Comportement de la polarisation sous différents champs AC pour des films minces PMN (a) et 0.9PMN-0.1PT (b) d'épaisseurs respectives 770 et 700 nm. Déplacement du champ électrique (E_{shift}) en fonction de l'amplitude du champ appliqué à 123 et 360 Hz respectivement pour PMN (a') et 0.9PMN-0.1PT (b'). E_{shift} est dérivé des mesures $P(t)$ vs. $E_{ac}(t)$.

3.3.3 Effet de l'amplitude du champ AC sur l'amplitude de la déformation électrostrictive longitudinale (S_e)

Le comportement de la déformation électrostrictive longitudinale (S_e) avec l'amplitude du champ AC a été caractérisé à température ambiante à l'aide d'un interféromètre à double faisceaux laser. La Figure 3.25 illustre les variations de la polarisation (a et b) et de la déformation électrostrictive (a' et b') d'un film PMN ($t=770$ nm, Figure 3.1b) et d'un film 0.9PMN-0.1PT ($t=330$ nm) en fonction de l'amplitude du champ électrique AC. Les coefficients électrostrictifs M_{33} ont été calculés par la relation $M_{33} = S_e/E_3^2$ dans les gammes de champs AC où le comportement de la polarisation est approximativement linéaire:^[184] $E_{ac} \leq 2 \times 10^6$ V/m pour PMN et $E_{ac} \leq 1.62 \times 10^6$ V/m pour 0.9PMN-0.1PT. E_3 est l'amplitude du champ AC appliqué perpendiculairement à la surface du film. Dans le cas des films minces PMN, M_{33} a été déterminé pour les films cristallisés sur des substrats $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (type A) et $\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (type B). La Figure 3.26 représente la variation de la déformation électrostrictive avec l'amplitude du champ AC d'une céramique massive de PMN. Malheureusement, à cause de l'épaisseur élevée de la céramique ($t=0.49$ mm), l'application de champs équivalents à ceux utilisés pour les films minces n'a pas été possible. Par conséquent, nous ne pouvons observer la partie non-linéaire de la déformation S_e avec le champ AC pour la céramique de PMN. Le tableau 4.1 récapitule les meilleures valeurs de M_{33} obtenues pour les films minces et céramiques massives PMN et 0.9PMN-PT.

Tableau 4.1: Valeurs de M_{33} obtenues pour PMN et 0.9PMN-0.1PT sous forme de films minces et céramiques massives ainsi que les valeurs de ϵ' correspondantes (mesurées à température ambiante).

Echantillons		M_{33} (m^2/V^2)	ϵ'
PMN	film ($t=510$ nm) - substrat type A	5.5×10^{-18}	3730
	film ($t=770$ nm) - substrat type B	9.8×10^{-18}	4370
	céramique massive ($t=0.49$ mm)	8.94×10^{-17}	11670
0.9PMN-0.1PT	film ($t=330$ nm) - substrat type A	1.36×10^{-17}	3500
	céramique massive	$\sim 4 \times 10^{-16}$ [185]	16000

Les coefficients M_{33} mesurés pour les films minces sont 3 à 4 fois plus faibles que ceux des céramiques massives. Plusieurs paramètres peuvent directement influencer M_{33} :

- (i) l'ancrage du film par le substrat;
- (ii) la texture cristallographique des films (alors que les céramiques massives sont orientées aléatoirement);
- (iii) et/ou les faibles permittivités diélectriques des films comparées à celles des céramiques massives. Par exemple, la permittivité relative obtenue pour un film PMN cristallisé sur un

substrat type B est égale à 4400 alors que pour le PMN sous forme massive, K vaut 11700 à température ambiante.

Pour les films PMN orientés (100), les mesures ont révélé un coefficient électrostrictif du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les autres films PMN d'orientations différentes. L'orientation cristallographique ne semble pas avoir un effet majeur sur le coefficient M_{33} . Parmi tous ces paramètres, la faible permittivité peut être un facteur dominant pour expliquer les faibles valeurs des coefficients électrostrictifs M des films puisque M_{33} est relié à la permittivité par l'expression $M_{33} = \epsilon^2 Q_{33}$. De plus, comme nous allons le montrer par la suite, les valeurs des coefficients électrostrictifs Q dans les films et les céramiques massives sont comparables.

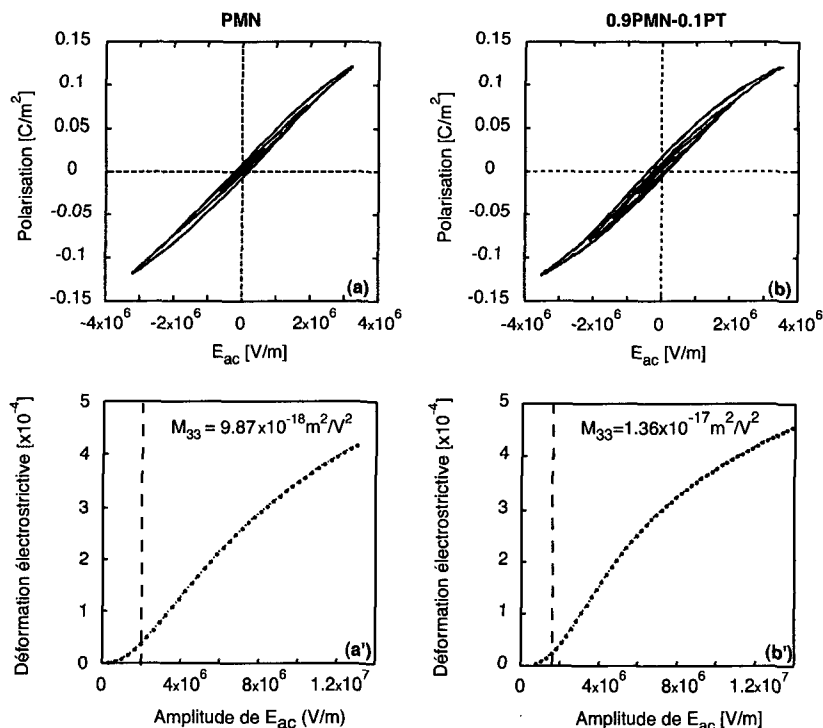


Figure 3.25: Comportement de la polarisation en fonction de l'amplitude de champ AC à température ambiante, pour des films minces PMN (a) et 0.9PMN-0.1PT (b) d'épaisseurs respectives 770 et 700 nm. Les fréquences utilisées pour les mesures sont 170 Hz (a) et 360 Hz (b). Pour $E_{ac} \leq 2 \times 10^6$ V/m (PMN) et $E_{ac} \leq 1.62 \times 10^6$ V/m (0.9PMN-0.1PT), le comportement de la polarisation devient non-linéaire. (a' & b') Déformation électrostrictive (S_e) en fonction de l'amplitude du champ AC (fréquence de $E_{ac} = 170$ Hz pour (a) et 370 Hz pour (b)). M_{33} est déterminé à faibles champs où la polarisation est linéaire et la relation $M = S/E^2$ est valide.

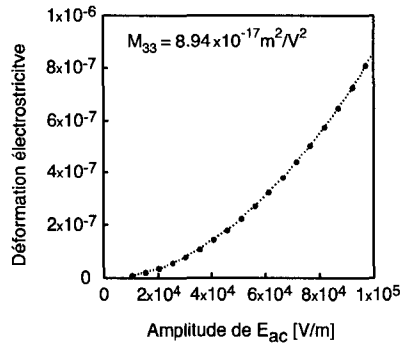


Figure 3.26: Déformation électrostrictive (S_e) en fonction de l'amplitude du champ AC (fréquence de $E_{ac} = 420$ Hz) pour une céramique massive de PMN (0.49 mm d'épaisseur).

3.3.4 Effet du champ AC (t) sur la déformation électrostrictive (t)

Afin de déterminer le coefficient électrostrictif Q_{33} de nos films, nous avons mesuré directement et sous des conditions expérimentales identiques, la polarisation P et la déformation totale S comme une fonction du temps, $P(t)$ et $S(t)$. Q_{33} est défini par la relation $S = Q_{33} P^2$. Si la relation S vs. P^2 est linéaire, nous pourrions conclure que la déformation totale est électrostrictive et que Q_{33} peut être déterminé à partir de la pente de la courbe S vs. P^2 .

Les Figures 3.27 et 3.28 illustrent les variations de la polarisation et de la déformation sous deux régimes d'intensités de champs pour des films PMN et 0.9PMN-0.1PT à températures ambiantes. Grâce aux épaisseurs des films, nous avons pu mesurer la réponse $S(t)$ vs. $P(t)^2$ sous des champs électriques très supérieurs à ceux habituellement utilisés dans le cas des céramiques massives. Pour ces deux compositions et quelque soit le champ appliqué, de très fines hystérèses ont été observées pour la déformation électrostrictive. Sous des champs de faibles intensités (Figures 3.27b et 3.28b), la relation $S(t)$ vs. $P(t)^2$ est linéaire et Q_{33} est égal à $1.18 \times 10^{-2} \text{ m}^4\text{C}^{-2}$ pour les films PMN et $1.9 \times 10^{-2} \text{ m}^4\text{C}^{-2}$ pour les films 0.9PMN-0.1PT. Des valeurs similaires ont été trouvées sous l'application de champs de fortes intensités (pour PMN dans une gamme où $P^2 < 0.02$). Pour les films PMN, la valeur de Q_{33} est comparable à celle obtenue par Lee *et al.*^[186] ($Q_{33} = 1.15 \times 10^{-2} \text{ m}^4\text{C}^{-2}$) dans les monocristaux d'orientations cristallographiques $\langle 111 \rangle$. Dans le cas des films minces 0.9PMN-0.1PT, Q est similaire à la valeur mesurée par Zhang *et al.*^[185] dans les céramiques massives de même composition ($Q_{33} = 1.9 \times 10^{-2} \text{ m}^4\text{C}^{-2}$). Le tableau 4.2 récapitule les valeurs de Q_{33} obtenues pour les films minces et matériaux massiques PMN et 0.9PMN-0.1PT.

Il apparaît que la faible valeur du coefficient M est principalement dû à la faible intensité de

la permittivité diélectrique des films minces. Il semble également, au regard des matériaux massiques, que les propriétés des films minces soient réduites sélectivement. La réduction de la permittivité est importante alors que le changement du coefficient Q est insignifiant.

Tableau 4.2: Valeurs de Q_{33} obtenues pour les films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT à température ambiante. Pour comparaison, les coefficients Q pour les matériaux massiques sont aussi rapportés.

Echantillons		$Q_{33} (m^4 C^{-2})$
PMN	film ($t=770$ nm) - substrat type B	1.18×10^{-2}
	monocristal $\langle 111 \rangle$	1.15×10^{-2} [186]
0.9PMN-0.1PT	film ($t=700$ nm) - substrat type A	1.9×10^{-2}
	céramique massive	1.9×10^{-2} [185]

Les films PMN présentent un comportement de la réponse $S(t)$ vs. $P(t)^2$ inhabituel. Sous un premier régime à faibles champs, la réponse est, comme attendue, linéaire (Figure 3.27b). Mais une réponse non-linéaire semble être observée (Figure 3.27b') pour des champs supérieurs à 2.6×10^6 V/m ($P^2 > 0.02$) où la réponse " P vs. E " dévie également du comportement linéaire. Comme nous allons tenter de l'expliquer dans le paragraphe suivant, elle peut être reliée à la présence d'unités dipolaires qui sont créées par une distribution de charges inhomogène dans les films PMN. Il est intéressant de noter également qu'une autre étude mentionne un comportement non-linéaire du coefficient Q dans les céramiques massives de 0.9PMN-0.1PT.^[187] Mais aucune explication de ce phénomène est avancée.

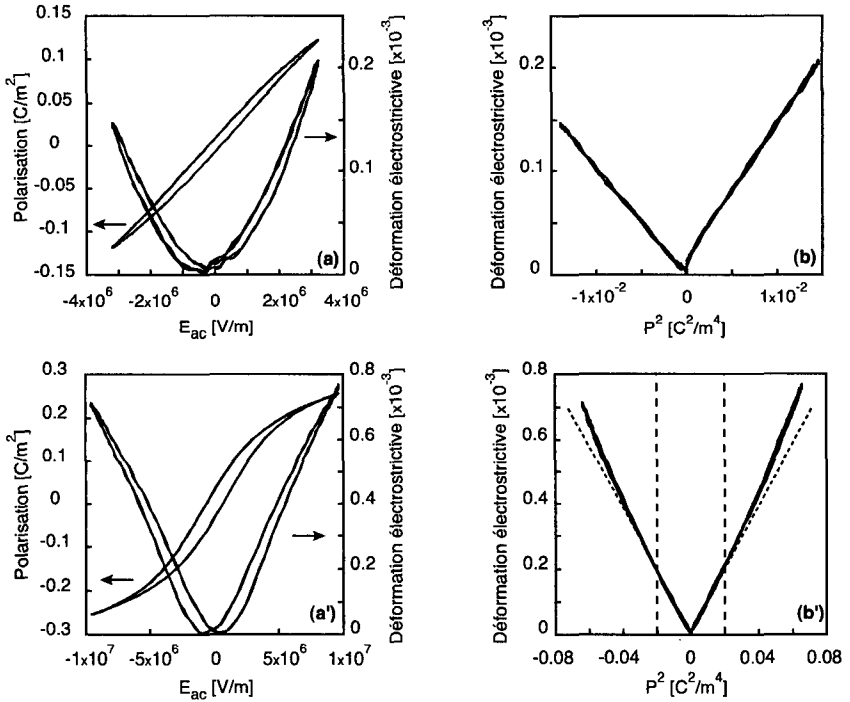


Figure 3.27: (a et a') Comportement de la polarisation et de la déformation électrostrictive en fonction du champ AC à 246 Hz pour un film PMN ($t=770$ nm, Figure 3.1). (b et b') Déformation électrostrictive en fonction du carré de la polarisation. Pour les champs négatifs, P^2 est pris comme négatif.

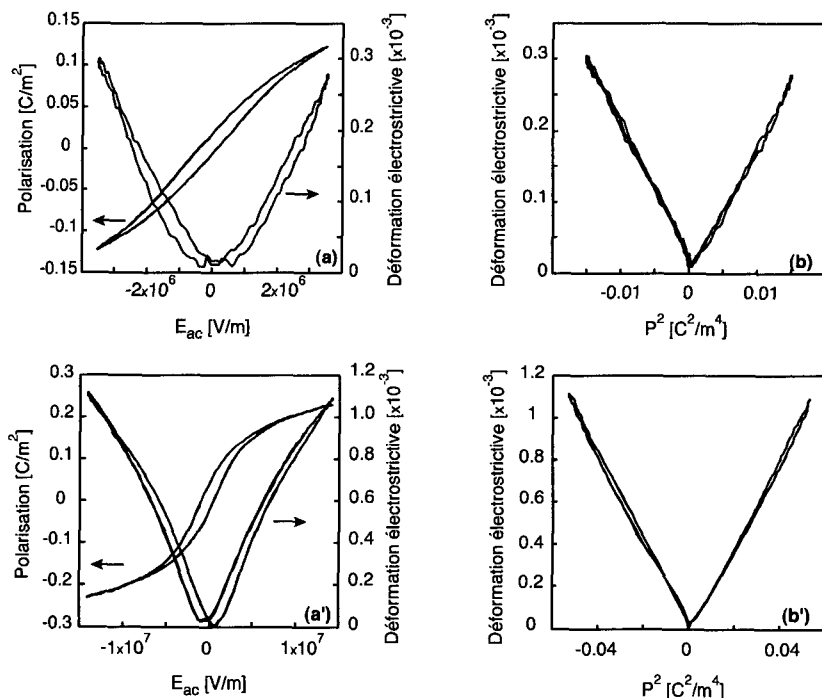


Figure 3.28: (a et a') Comportement de la polarisation et de la déformation électrostrictive en fonction du champ AC à 360 Hz pour un film 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm, Figure 3.2). (b et b') Déformation électrostrictive en fonction du carré de la polarisation. Pour les champs négatifs, P^2 est pris comme négatif.

3.3.5 Self-polarisation dans les films relaxeurs

Le PMN a une symétrie macroscopique centrosymétrique. Sans application d'un champ électrique DC, aucun effet piézoélectrique ne devrait être observé. Néanmoins, contrairement aux matériaux massifs, tous les films PMN caractérisés dans ce travail possèdent une activité piézoélectrique avant l'application d'un champ DC ou d'un champ AC de forte amplitude. Cette activité piézoélectrique est mise en évidence grâce à la Figure 3.29a où le comportement du coefficient piézoélectrique d_{33} d'un film PMN (Figure 3.1b) en fonction de l'amplitude du champ AC est illustré. Comme aucun champ DC est appliqué, cette activité suggère la présence d'une self-polarisation dans les films.^[188] Quatre cycles ont été réalisés consécutivement sur la même électrode supérieure d'un film PMN (Figure 3.1b). Lorsque le

film est dans un état vierge, l'intensité du coefficient piézoélectrique est environ égale à 20 pm/V sous faibles champs. Cette valeur décroît avec les différents cycles successifs pour se stabiliser autour de 10 pm/V à faibles champs AC. La quatrième mesure a été réalisée 12 h après la troisième. Toujours sous champs faibles, d_{33} augmente par rapport à la troisième mesure; ce qui suppose une partielle relaxation de la self-polarisation. Le coefficient piézoélectrique décroît avec l'augmentation de l'amplitude du champ AC. Il est important de noter que cette self-polarisation est présente avant et après le post-traitement thermique utilisé pour les films PMN (voir section 3.3.1.3).

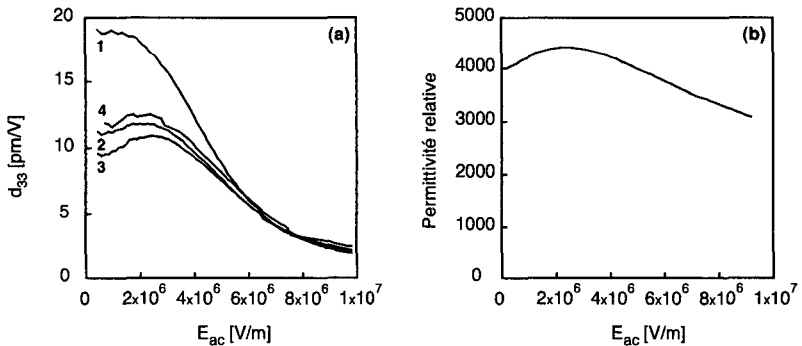


Figure 3.29: (a) Coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de l'amplitude du champ AC, à 123 Hz, d'un film mince PMN (Figure 3.1b). Quatre mesures ont été réalisées consécutivement. (b) Comportement de la permittivité relative du même film PMN avec l'amplitude du champ AC à température ambiante.

Dans un matériau centrosymétrique, le coefficient induit par le champ peut être relié à la polarisation induite par la relation $d_{33} = 2Q_{33} \epsilon P_{ind}$.^[189] Dans notre cas, nous pouvons assumer que $P_{ind} = P_{self}$. Pour expliquer qualitativement la dépendance de d_{33} avec l'amplitude du champ électrique AC, nous avons déterminé la permittivité en mesurant la réponse de la polarisation des films en fonction de l'amplitude du champ. La permittivité est calculée par P_1/E_{ac} où E_{ac} est l'amplitude du champ électrique et P_1 est l'amplitude de la réponse de la première harmonique de la polarisation (section 3.3.1.4). La variation de la permittivité relative en fonction de l'amplitude du champ est illustrée par la Figure 3.29b. Il est visible que la dépendance du coefficient d_{33} avec le champ peut être expliquée qualitativement, mais seulement en partie, par la dépendance de la permittivité avec le champ qui globalement décroît avec l'augmentation de l'amplitude du champ. De plus, nous pouvons utiliser la même relation pour estimer la valeur de la self-polarisation, $P_{self} = d_{33} / (2Q_{33} \epsilon)$. Le résultat du calcul est donné par la Figure 3.30a. La self-polarisation décroît également avec l'amplitude du

champ contribuant aussi à la décroissance de d_{33} avec le champ. D'autres expériences ont confirmé que cette décroissance de la self-polarisation avec l'amplitude du champ est bien un effet réel et non pas un artefact résultant du calcul. Dans certains films PMN, une assez grande amplitude de champ a été suffisante pour renverser la direction de la self-polarisation, comme le montre le changement de l'angle de phase du coefficient piézoélectrique (Figure 3.30b). Cet effet est réversible. Une fois que le champ diminue en dessous de la valeur critique, la self-polarisation reprend sa direction d'origine.

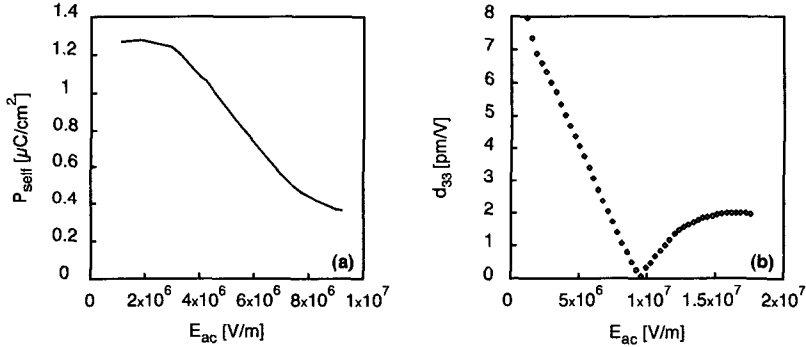


Figure 3.30: (a) Estimation du comportement de la self-polarisation calculée à partir de la relation $P_{self} = d_{33}/(2Q\epsilon)$. Les valeurs de d_{33} et ϵ sont extraites respectivement des Figures 3.29a et 3.29b. (b) Coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction du champ AC pour un film PMN d'épaisseur 430 nm (Figure 2.26) à 242 Hz.

Comme nous l'avions déjà remarqué (section 3.3.2), les mesures de $P(t)$ vs. $E_{ac}(t)$ indiquent que les courbes se déplacent suivant l'axe du champ lorsque l'amplitude E_{ac} augmente. Les déplacements sont dans la direction du champ positif pour les films PMN relatifs à l'électrode supérieure. Ils peuvent témoigner de l'augmentation du champ coercitif dans une direction ou de la croissance d'un champ électrique interne dans les films. Les champs équivalents au déplacement des courbes de polarisation ont été calculés et sont notés E_{shift} (Figure 3.31). Ce champ se comporte de façon opposée à la self-polarisation qui diminue lorsque l'amplitude du champ augmente.

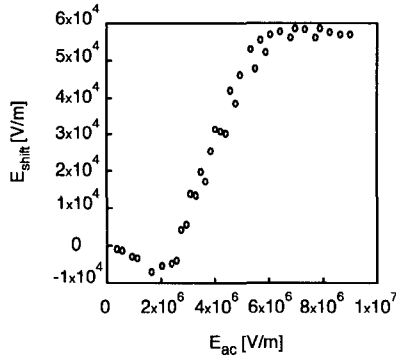


Figure 3.31: Déplacement du champ électrique (E_{shift}) en fonction de l'amplitude du champ appliqué à 123 Hz pour un film PMN (Figure 3.1b). E_{shift} est dérivé des mesures $P(t)$ vs. $E_{ac}(t)$

Plusieurs publications récentes ont rapporté une intense self-polarisation dans les films minces ferroélectriques.^[171, 188] A notre connaissance, un tel comportement n'a jamais été relaté pour les films minces relaxeurs. L'origine de la présence de la self-polarisation pourrait provenir d'une distribution inhomogène des charges d'espace à travers le film. Un mécanisme possible a pu être proposé pour expliquer l'existence de cet effet piézoélectrique. La représentation schématique du mécanisme est illustrée par la Figure 3.32. Le gradient de charges dans les films serait dû à une orientation préférentielle d'unités polaires à l'intérieur du film. Ces unités polaires orientées interagiraient avec le champ appliqué afin de créer un effet piézoélectrique. Les unités qui ont un champ coercitif supérieur à l'amplitude du champ appliqué, répondront piézoélectriquement (première harmonique). Celles qui s'inversent sous le champ AC appliqué, participeront uniquement au phénomène de l'électrostriction du film (seconde harmonique). Comme l'amplitude du champ augmente, de plus en plus d'unités polaires commencent à s'inverser, réduisant la réponse piézoélectrique (Figure 3.29a). La réduction de P_{self} avec l'augmentation du champ, Figure 3.30a, serait une conséquence de la réduction du nombre d'unités polaires préférentiellement orientées. Pour un champ AC donné, le déplacement des courbes $P(t)$ vs. $E_{ac}(t)$ est défini par les unités qui peuvent être inversées par le champ et qui ont un champ coercitif supérieur. Par conséquent, comme la self-polarisation et le coefficient piézoélectrique décroissent (plus d'unités qui s'inversent), le champ coercitif apparent augmente. Comme les unités qui s'inversent sous un champ donné contribuent au phénomène d'électrostriction du film, la non-linéarité du coefficient Q , sous des champs importants (Figure 3.27b'), peut être parfaitement reliée à la contribution de ces unités.

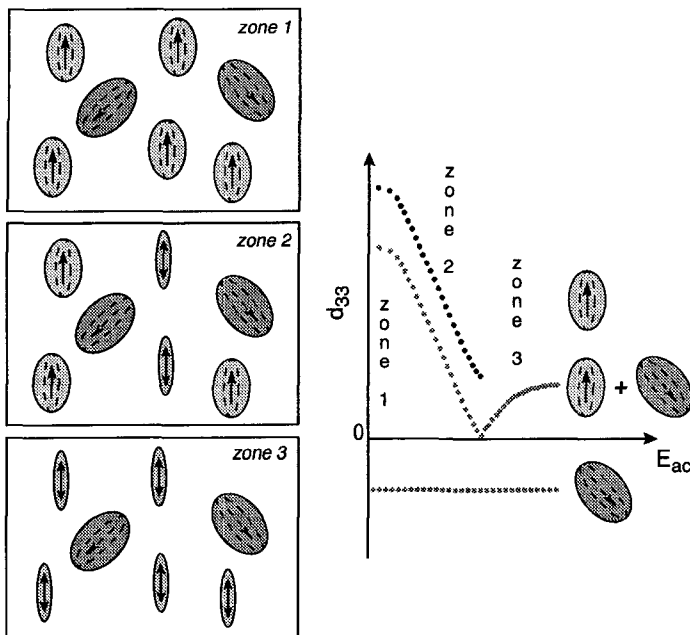


Figure 3.32: Représentation schématique du mécanisme proposé pour expliquer le comportement de l'activité piézoélectrique induit par P_{self} dans les films PMN.

La Figure 3.33 illustre les amplitudes des déformations piézoélectriques (S_p) et électrostrictives (S_e) en fonction de l'amplitude du champ AC pour un film PMN (Figure 3.1b) à 170 Hz. Sous faibles champs, la déformation induite par l'activité piézoélectrique n'est pas négligeable comparée à la valeur de S_e . Sous champs positifs (relatifs à l'électrode supérieure), les déformations piézoélectriques et électrostrictives se combinent dans le même sens (les deux sont positives). Tandis que sous champs négatifs, elles sont de sens opposés ($S_p < 0$ et $S_e > 0$). Ceci contribue à l'asymétrie des courbes de la déformation totale qui sont représentées dans la Figure 3.36. Comme l'amplitude du champ appliqué augmente, le coefficient piézoélectrique et la self-polarisation décroissent, réduisant l'asymétrie des courbes de la déformation totale (Figure 3.36). L'asymétrie de ces courbes décroît avec l'augmentation de l'amplitude du champ AC même si, dans le même temps, le déplacement des courbes de polarisation augmente. Cette dernière observation est cohérente avec le mécanisme que nous avons développé précédemment.

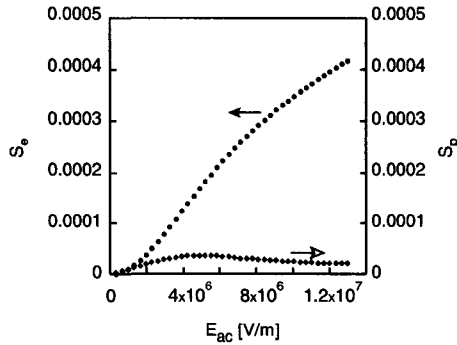


Figure 3.33: Déformations induites par les effets piézoélectriques (S_p) et électrostrictifs (S_e) en fonction de l'amplitude du champ AC à 170 Hz pour un film PMN (Figure 3.1b).

La présence de la self-polarisation dans les films relaxeurs a été directement confirmée par une mesure du coefficient pyroélectrique. Sous une contrainte et un champ électrique constants, le coefficient pyroélectrique p_i est défini par l'équation (3.3):

$$p_i = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{\sigma, E}, \quad (3.3)$$

$$p = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{\sigma, E} = \frac{i_p}{A \left(\frac{dT}{dt} \right)} \quad (3.4)$$

où A , Q , i_p sont respectivement l'aire de l'électrode, la charge surfacique et le courant pyroélectrique. La Figure 3.34 représente la variation de la densité du courant pyroélectrique en fonction du temps pour un film mince PMN (ligne continue, Figure 3.34) et pour une céramique massive de PMN (ligne pointillée). Comme attendu, le PMN sous forme massive ne montre aucun courant pyroélectrique. Par contre, le film PMN indique une activité pyroélectrique non négligeable qui confirme la présence de la self-polarisation. Le coefficient pyroélectrique peut être calculé par l'équation (3.4). Sa valeur est égale à $45 \mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$.

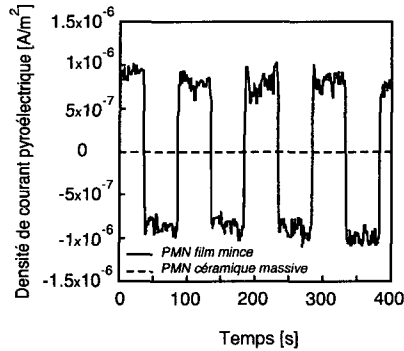


Figure 3.34: Les deux courbes représentent les densités de courants pyroélectriques d'un film (Figure 2.26) et d'une céramique massive de PMN. La température de l'échantillon a suivi un cycle de forme triangulaire de fréquence 10 mHz avec une amplitude de $1^\circ C$ en utilisant un élément de type Peltier.

Contrairement aux films PMN, les films minces 0.9PMN-0.1PT possèdent une activité piézoélectrique négligeable avant l'application d'un champ DC ou d'un fort champ AC. La Figure 3.35a illustre le coefficient piézoélectrique d_{33} (calculé à partir de la première harmonique de la réponse de la déformation) en fonction de l'amplitude du champ AC. Le coefficient piézoélectrique diminue lorsque l'amplitude du champ augmente. Cela suggère que le gradient de charge, proposé comme l'origine de l'activité piézoélectrique dans les films PMN, est donc plus faible dans les films 0.9PMN.0.1PT. Les variations des amplitudes des déformations piézoélectriques (S_p) et électrostrictives (S_e) en fonction de l'amplitude du champ AC, pour un film 0.9PMN.0.1PT. de 700 nm d'épaisseur (Figure 3.2), sont représentées dans la Figure 3.35b. Comme pour les films PMN, à faibles champs, la déformation induite par l'activité piézoélectrique n'est pas négligeable par rapport à la valeur de S_e . Ceci contribue donc à l'asymétrie des courbes de déformations totales. Dans les films PMN, les effets de d_{33} sont plus importants et peuvent indiquer qu'il existe différentes structures de défauts responsables de la self-polarisation dans les films PMN. L'absence de forte self-polarisation dans les films 0.9PMN-0.1PT et la présence d'un champ E_{shift} important (section 3.3.2) laissent supposer que la relation liant ces deux phénomènes est complexe.

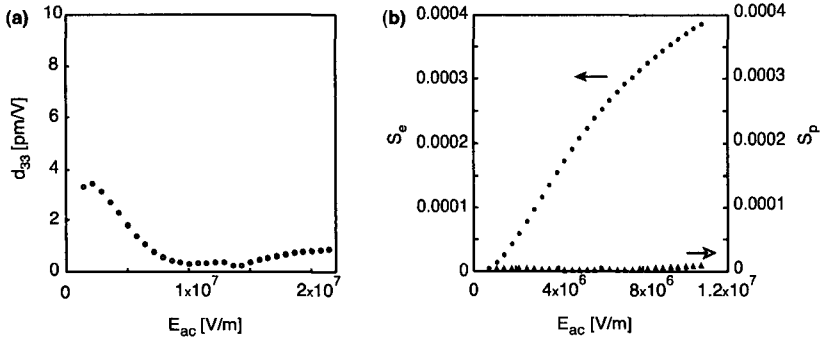


Figure 3.35: (a) Variation du coefficient piézoélectrique d_{33} avec l'amplitude du champ AC à 360 Hz pour un film mince 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm). (b) Déformations induites par les effets piézoélectriques (S_p) et électrostrictifs (S_e) en fonction de l'amplitude du champ AC à 360 Hz.

3.3.6 Déformation électrostrictive avec le champ AC

La Figure 3.36 illustre les comportements hystérétiques de la déformation électrostrictive sous différents champs AC pour des films PMN et 0.9PMN-0.1PT. Sous l'application de champs électriques équivalents, les déformations électromécaniques sont comparables à celles obtenues dans le cas des films minces $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$.^[78] Cependant, la réponse $S(t)$ vs. E_{ac} pour ces films relaxeurs montre une fine hystérèse contrairement au PZT. Ceci offre des avantages certains pour quelques applications comme les systèmes micro-électromécaniques où il est nécessaire de contrôler le déplacement de façon précise. Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, l'asymétrie des courbes est directement liée à la présence d'une self-polarisation. Elle décroît avec l'augmentation de l'amplitude du champ AC. Cette asymétrie qui est importante sous faibles champs, est plus marquée pour les films PMN que pour les films 0.9PMN-0.1PT.

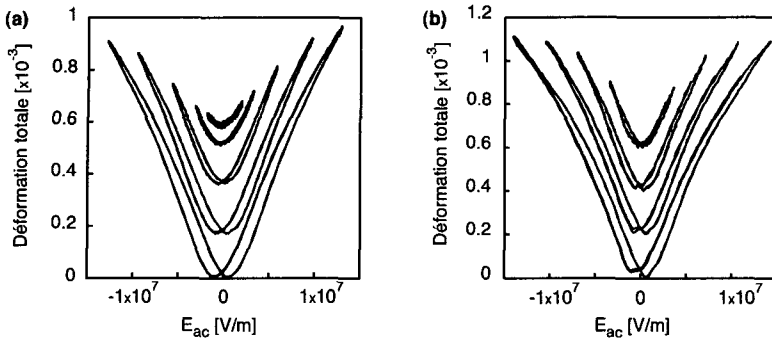


Figure 3.36: Comportement de la déformation électrostrictive avec le champ électrique AC. Courbes de la déformation de forme hystérétique sous différents champs AC appliqués pour (a) un film PMN (Figure 3.1b) et (b) un film 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm). Les fréquences de E_{ac} pour (a) et (b) sont respectivement 246 et 360 Hz.

3.3.7 Comportement du coefficient piézoélectrique d_{33} avec le champ DC

L'ancrage du film sur le substrat peut influencer les propriétés piézoélectriques. Seuls les coefficients effectifs pourront être mesurés; leurs valeurs peuvent significativement être plus petites que celles observées dans les céramiques massives. Dans le cas d'un ancrage idéal du film dans le plan du substrat, les déformations x_1 et x_2 sont nulles alors qu'en dehors du plan la déformation $x_3 \neq 0$. Les contraintes dans le plan X_1 et X_2 sont identiques et à l'extérieur de celui-ci $X_3 = 0$, puisque la surface du film est libre. A partir des équations piézoélectriques constitutives et de l'effet inverse (mesure du déplacement sous un champ électrique E_3) un coefficient piézoélectrique, $d_{33}^{(eff)}$, est défini comme:^[190]

$$d_{33}^{(eff)} = d_{33} - 2d_{31} \frac{s_{13}^E}{(s_{11}^E + s_{12}^E)}, \quad (3.5)$$

où s_{13}^E , s_{11}^E et s_{12}^E sont les complaisances élastiques du films, d_{33} et d_{31} sont les coefficients piézoélectriques longitudinale et transversale du matériau non ancré. Par exemple, pour un film minces de PZT (composition MPB) le coefficient $d_{33}^{(eff)}$ diminue de 48% par rapport au coefficient mesuré pour une céramique massive de même composition.^[78] L'effet d'ancrage du film par le substrat est donc non négligeable. Dans ce travail, l'indice (*eff*) sera omis cependant toutes les propriétés piézoélectriques sont implicitement des valeurs effectives.

Les matériaux relaxeurs ont une symétrie macroscopique centrosymétrique. Mais un large

effet piézoélectrique peut être induit par l'application d'un champ électrique DC.^[4] Les coefficients piézoélectriques effectifs (d_{33}) induits pour les films PMN ($t=770$ nm, Figure 3.1b) et 0.9PMN-0.1PT ($t=700$ nm, Figure 3.2) ont été mesurés à température ambiante. La Figure 3.37 montre une dépendance typique des coefficients d_{33} avec le champ DC. Les maxima de d_{33} pour les films PMN et 0.9PMN-0.1PT sont 90 et 100 pm/V (suivant la direction positive du champ). Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour des films minces PZT dont la composition se trouve dans la région morphotropique. Cependant, ces résultats restent nettement inférieurs aux coefficients trouvés dans les céramiques massives de même composition.^[163, 179] Le tableau 4.3 résume les différentes valeurs de d_{33} obtenues pour les films minces et les céramiques massives de PMN et 0.9PMN-0.1PT.

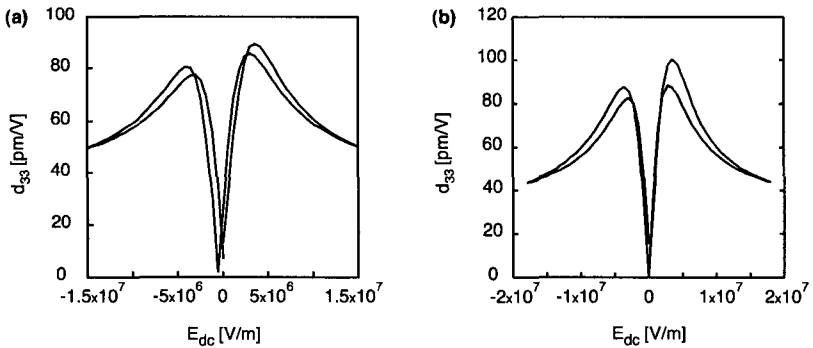


Figure 3.37: Coefficient piézoélectrique (d_{33}) en fonction de E_{dc} . Le champ AC (amplitude=5 kV/cm et $f=1$ kHz) utilisé pour ces mesures de d_{33} a été superposé à un champ DC variable. (a) film PMN et (b) films 0.9PMN-0.1PT d'épaisseurs respectives 770 et 700 nm.

Les faibles valeurs de d_{33} peuvent être expliquées en partie par l'effet de l'ancrage du film par le substrat et par la faible permittivité diélectrique dans les films comparée aux matériaux massifs. Comme les coefficients Q dans les films et les matériaux massifs sont similaires, la valeur de la permittivité influence directement le coefficient piézoélectrique car $d_{33} = 2Q_{33} \epsilon P_{ind}$.^[189] A cause de la valeur importante de la réponse piézoélectrique associée à P_{self} (10-20 pm/V pour les films PMN) et de sa dépendance vis à vis de l'amplitude du champ AC, nous pouvons suspecter que la réponse d_{33} vs. E_{dc} varie avec l'amplitude du champ appliqué.

Tableau 4.3: Valeurs des coefficients piézoélectriques induits par un champ DC dans les films minces et céramiques massives PMN et 0.9PMN-0.1PT.

Echantillons		d_{33} (pC/N)	E_{dc} (V/m)
PMN	film ($t \approx 770$ nm) - substrat type B	90	35×10^5
	céramique massive ^[163]	$d_{31} \approx 240$	12×10^5
0.9PMN-0.1PT	film ($t \approx 700$ nm) - substrat type A	100	37×10^5
	céramique massive ^[179]	$d_{31} \sim 780$	4.5×10^5

3.4 CONCLUSION

L'aspect novateur de ce travail a été de caractériser et discuter les propriétés diélectriques et électromécaniques des films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT de manière approfondie. Les primeurs de cette étude a été l'observation d'un comportement type relaxeur dans des films purs PMN et la caractérisation de ses propriétés électromécaniques. Il est encore aujourd'hui difficile de trouver dans la littérature des films PMN et 0.9PMN-0.1PT aux qualités comparables à celles présentées dans ce travail. Du fait des faibles épaisseurs des films, nous avons également souligné des comportements physiques inédits de ces matériaux relaxeurs sous des conditions jamais réalisées pour les céramiques et les monocristaux. Des différences dans les comportements des films et des matériaux massiques ont pu être expliquées en terme d'amplitude des champs électriques appliqués.

Alors que les comportements relaxeurs sont évidents, les maxima de permittivités des films PMN (~ 4400) et 0.9PMN-0.1PT (~ 4000) sont faibles par rapport aux céramiques massives de mêmes compositions (19300 pour PMN et 23500 pour 0.9PMN-0.1PT). Ce résultat suscite légitimement la désignation de plusieurs paramètres comme responsables de ces faibles valeurs de permittivité. Ce travail a permis d'attribuer le rôle que jouent certains dans la réponse diélectrique des films. Tout d'abord, les analyses microstructurales (XRD, MEB et MET) soulignent l'improbabilité que la réduction de la permittivité soit imputée à une présence résiduelle de secondes phases (phases pyrochlores, PbO, MgO, couche passive). Grâce à l'optimisation des procédés de fabrication et la minimisation des problèmes relatifs à l'électrode inférieure, nous avons démontré que la qualité intrinsèque des films joue un rôle important sur la valeur de la permittivité. Dans le cas de films purs (1-x)PMN-(x)PT sans la présence de défauts majeurs, la préparation du film, (comme par exemple la température et le temps de frittage des films comparés aux céramiques massives) n'a pas d'effet majeur sur la valeur de la ϵ . Cependant, la diminution de celle-ci peut être causée par la manifestation d'autres mécanismes dans le matériau comme par exemple l'homogénéisation chimique durant le frittage à basse température qui aurait une influence directe sur les propriétés relaxeurs. La

réduction de la permittivité peut être provoquée par des dynamiques des régions polaires différentes dans les céramiques et les films minces. Par exemple, le nombre de défauts dans un matériau fabriqué à basses températures peut être plus important que celui du même matériau élaboré à hautes températures. Ces défauts peuvent être localisés à l'interface entre la matrice et les régions polaires, rendant ces dernières moins mobiles. Considérant la faible taille des régions polaires dans les relaxeurs, nous pouvons nous interroger si la réduction de la taille des grains (en dessous de $0.2 \mu\text{m}$) puisse significativement affecter la réponse de la permittivité dans les relaxeurs. Nous n'avons pas déterminé si la texture cristallographique combinée à un ancrage du film par le substrat et la faible densité de régions polaires (liée à l'épaisseur du film) pouvaient avoir des effets sur l'amplitude de la permittivité diélectrique. Néanmoins, des mécanismes de coalescence des régions polaires, associés ou non à l'orientation cristallographique et à l'ancrage du film par le substrat, peuvent contribuer à la diminution de la permittivité. Le nombre de régions polaires (donc un volume de matériau plus grand) pourrait alors jouer un rôle important sur la réponse diélectrique. Les contraintes thermiques et hétéroépitaxiales ne peuvent avoir seules un effet sur l'amplitude de la permittivité.

Dans certaines conditions, les températures T_{max} sont déplacées vers les hautes ou les basses températures. Nous avons montré que la texture des films et les contraintes n'ont pas d'effet conséquent sur le mouvement des T_{max} . Le déplacement de T_{max} dans les films polycristallins (1-x)PMN-(x)PT est probablement lié à une fabrication particulière et non pas dû à la présence de contraintes dans les films. Par contre, l'augmentation de l'amplitude du champ déplace les maxima de la réponse ϵ' vs. T vers les basses températures. Il semblerait également que la présence de lacunes en Pb, créée par des traitements thermiques prolongés, ait une incidence sur T_{max} ainsi que sur la valeur de la permittivité.

Nos investigations ont montré qu'un traitement thermique supplémentaire des films PMN et 0.9PMN-0.1PT, après le dépôt des électrodes supérieures de Pt, était nécessaire pour réduire la dispersion limitée en fréquence observée au dessus de T_{max} . Il a été suggéré que ce recuit pouvait améliorer le contact entre les électrodes et le film mince en favorisant la diffusion des électrodes supérieures de Pt dans les films (1-x)PMN-(x)PT et/ou par relaxation des charges aux interfaces.

Contrairement aux matériaux massiques et grâce aux faibles épaisseurs des films, la non-linéarité des propriétés diélectriques des films PMN et 0.9PMN-0.1PT a pu être étudiée dans une gamme de champs plus étendue. Nous avons montré que le choix des conditions de mesures (force du champ) peut altérer significativement le comportement diélectrique des films. Comme proposés pour les matériaux massiques, il apparaît, pour les films, que plusieurs régimes d'amplitudes de champs AC existent, dans lesquels divers types de contributions influent fortement sur la relaxation diélectrique. Le régime, où les champs AC sont faibles, n'a pas été observé dans nos films car les intensités minimales des champs appliqués ne sont pas

faibles. Sous champs AC modérés, une contribution de type vibration des parois délimitant les phases polaires et paraélectriques contribue à la non-linéarité dans la réponse diélectrique du relaxeur. Et sous champs élevés, le mouvement des parois des domaines polaires peut entraîner une inversion de la polarisation ou l'interaction entre les régions polaires.

La diminution de la permittivité avec l'augmentation du champ DC est reliée à l'interaction des régions polaires avec les champs de fortes intensités. Cet effet résulte de deux mécanismes. (i) Le champ DC force les régions polaires à se réorienter dans la direction du champ (ϵ augmente) et (ii) provoque la coalescence de régions polaires voisines entraînant une diminution de la surface totale des frontières de celles-ci (ϵ diminue). Ces deux effets ont des tendances opposées et dépendantes de l'orientation cristallographique du film. Contrairement aux matériaux massiques, lorsque l'amplitude des champs (pour des champs intenses) augmente, la permittivité décroît pour des films orientés (111). Ceci suggère que la coalescence de régions polaires voisines joue un rôle majeur.

A partir de deux différents résultats (dépendance de ϵ en fonction des champs AC et DC), nous avons mis en évidence que sous champs intenses, la permittivité diminue probablement à cause de la réduction du nombre de frontières (coalescence des régions polaires). Lorsque les champs deviennent très intenses, le processus de coalescence des régions polaires tend à saturer. Le comportement de la permittivité devient alors stable et non dispersif en fréquence dans une large gamme de température ($-50^{\circ}\text{C} < T < +100^{\circ}\text{C}$).

Contrairement aux matériaux massiques, aucune anomalie associée à la transition de phase ferroélectrique induite par le champ n'a été observée dans les films PMN et 0.9PMN-0.1PT quelque soit le régime utilisé. Pourtant la réponse P vs. E_{ac} montre qu'un état ferroélectrique induit par des champs AC intenses, existe à basse température dans les films minces PMN. A basses températures, les courbes hystérétiques sont plus inclinées que celles obtenues pour les céramiques massives de PMN. Cette inclinaison est expliquée par la présence de régions non-polaires qui apparaissent lorsque le champ décroît et créent des champs dépolarisants associés à ces régions. La distribution inhomogène des charges (polarisation) qui existe dans nos films peut contribuer à ces forts champs dépolarisants.

Il a été montré également que les faibles valeurs des coefficients électrostrictifs M sont principalement dues aux faibles intensités de la permittivité diélectrique des films minces. Il semble, au regard des matériaux massiques, que les propriétés des films minces soient réduites sélectivement. La réduction de la permittivité est importante alors que le changement du coefficient Q est insignifiant.

Contrairement aux matériaux massiques, tous les films PMN caractérisés dans ce travail possèdent une activité piézoélectrique avant l'application d'un champ DC ou d'un champ AC de forte amplitude. L'origine de la présence de la self-polarisation proviendrait d'une distribution inhomogène des charges d'espace à travers le film. Un mécanisme a été proposé

pour expliquer l'existence de cet effet piézoélectrique. La non-linéarité du coefficient électrostrictif Q observée dans les films minces PMN, sous des champs importants, ainsi que l'asymétrie des courbes de déformation peuvent être reliées parfaitement à la présence d'une self-polarisation.

Les faibles valeurs du coefficient piézoélectrique sont expliquées en partie par l'effet d'ancrage du film par le substrat et par la faible permittivité diélectrique dans les films comparée aux matériaux massifs. Sous l'application de champs électriques équivalents, les déformations électromécaniques sont comparables à celles obtenues dans le cas des films minces PZT. Contrairement à ces derniers, les fines hystérèses de la déformation offrent des avantages certains pour les systèmes micro électromécaniques où il est nécessaire de contrôler le déplacement de façon précise.

CHAPITRE 4

FILMS MINCES FERROÉLECTRIQUE $PbTiO_3$

Les conditions d'élaboration, les propriétés diélectriques, électrostrictives et piézoélectriques des films $PbTiO_3$, comme membre final du système binaire $(1-x)PMN-(x)PT$, ont été réalisées.

4.1 INTRODUCTION

Les films minces ferroélectriques ont été extrêmement étudiés comme candidats pour des composants actifs dans les systèmes microélectromécaniques.^[6, 92] La plupart des matériaux ferroélectriques qui ont un intérêt pratique [par exemple: $Pb(Zr,Ti)O_3$, $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(x)PbTiO_3$, $(1-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(x)PbTiO_3$] forment des solutions solides avec le titanate de plomb, $PbTiO_3$ (PT). La connaissance approfondie du PT est essentielle pour une meilleure compréhension et modélisation des propriétés de ces solutions solides.

Cependant, les propriétés du PT massif, spécialement sous forme polycristalline, ne sont pas suffisamment connues. La préparation des céramiques pures $PbTiO_3$ est très difficile à réaliser. La forte déformation spontanée (~6%) et l'anisotropie de l'expansion thermique fracturent les échantillons lorsqu'ils sont refroidis à travers la transition de phase cubique-tétraгонаle. La croissance des monocristaux de PT de bonne qualité est également très délicate à cause des pertes en plomb. Ceux-ci présentent souvent une très grande conductivité

électrique.^[191]

Dans ce chapitre, les propriétés diélectriques, électrostrictives et piézoélectriques des films de PbTiO_3 ont été caractérisées en détail. En étudiant la non-linéarité des réponses diélectriques et piézoélectriques, nous avons pu mettre en évidence la contribution, non négligeable, des parois de domaines dans les propriétés électromécaniques des films minces. L'observation au TEM des domaines ferroélectriques indique que la complexité de leur structure dépend de la taille des grains.

4.2 MATÉRIAU FERROÉLECTRIQUE: PbTiO_3

4.2.1 Description de la structure: PbTiO_3

La structure perovskite idéale est de symétrie cubique simple et appartient au groupe spatial de symétrie $Pm\bar{3}m$. Pour les composés du type ABO_3 , chaque sommet du cube est occupé par un cation A^{n+} et le centre par un cation B^{m+} . Les atomes d'oxygène sont au milieu des faces.

Le titanate de plomb, PbTiO_3 , est un des ferroélectriques de la famille perovskite de type ABO_3 (Figure 4.1). Il possède une symétrie cubique au dessus de sa température de Curie ($490^\circ\text{C}^{[192]}$). Dans sa phase cubique, les atomes de Pb^{2+} se trouvent dans les cavités dodécaédriques (coordination 12), alors que les cations Ti^{4+} sont au centre des octaèdres d'oxygène (coordination 6).

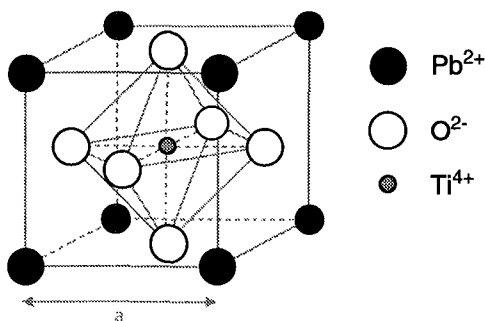


Figure 4.1: Structure cubique de la maille perovskite du PbTiO_3 dans sa phase paraélectrique

4.2.2 Définitions

Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux polaires qui possèdent, en l'absence de champ électrique externe, au moins deux orientations d'équilibre du vecteur de la polarisation spontanée. De plus, le vecteur de la polarisation spontanée peut basculer entre ces orientations sous l'effet d'un champ électrique. La plupart des matériaux ferroélectriques présentent une transition de phase. La structure haute température non-ferroélectrique (ou paraélectrique) se transforme en une structure polaire à basse température. Cet abaissement de symétrie est causé par un déplacement relatif des atomes en dehors de leur site de la phase paraélectrique. La température de la transition de phase est appelée température de Curie T_c . Au dessus de T_c , la permittivité diélectrique diminue avec la température en suivant la loi de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \approx \frac{C}{T - T_0}, \quad (1.1)$$

où C est la constante de Curie et T_0 ($T_0 \leq T_c$) est la température de Curie-Weiss.

La transition paraélectrique-ferroélectrique entraîne de fortes anomalies dans les propriétés diélectriques, élastiques, thermiques et autres du matériau. Elle est aussi accompagnée d'un changement de dimension de la maille du cristal. La déformation associée est appelée déformation spontanée, x_s , et représente la différence relative entre les dimensions de la maille ferroélectrique et paraélectrique. Cette déformation spontanée est reliée à la polarisation spontanée par le coefficient électrostrictif Q ($x_s = QP_s^2$).

Le titanate de plomb, PbTiO_3 , présente une transition de phase à 490°C d'une phase non-ferroélectrique cubique en une phase ferroélectrique tétragonale de symétrie $P4mm$ (Figure 4.2). La polarisation spontanée dans PbTiO_3 se forme le long de l'axe c_T de la maille tétragonale. La distorsion du cristal est habituellement décrite comme un déplacement des atomes d'oxygène et de titane par rapport aux atomes de plomb.^[193] Ce déplacement des ions est tellement important dans ce matériau ($x_s \approx 6\%$) qu'il peut provoquer une désagrégation de la céramique.

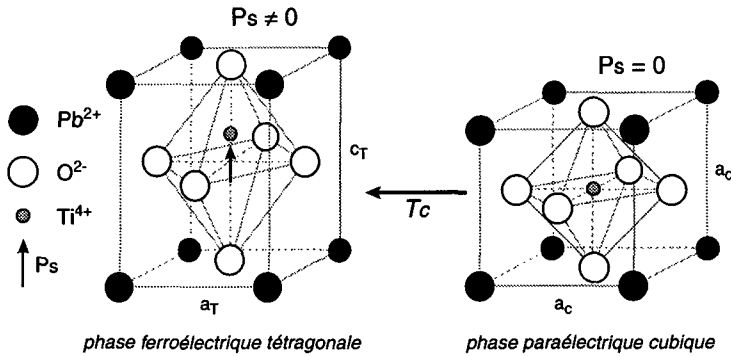


Figure 4.2: Transition de phase dans PbTiO_3 qui a une structure cubique dans la phase paraélectrique et tétragonale dans la phase ferroélectrique; T_c , température de Curie-Weiss, égale 490°C pour PbTiO_3 ; $a_T \approx a_c < c_T$.

4.2.3 Domaines ferroélectriques et leurs contributions aux propriétés

Habituellement la polarisation dans un cristal ferroélectrique (ou un grain dans un film mince ou dans une céramique) n'est pas uniformément alignée à travers le cristal suivant la même direction. Les directions suivant lesquelles la polarisation spontanée peut se développer dépendent des conditions électriques et mécaniques imposées à l'échantillon.

Afin de minimiser l'énergie électrostatique des champs dépolarisants et l'énergie élastique associée aux changements structuraux (contraintes mécaniques), le matériau ferroélectrique se divise en domaines dans lesquels la polarisation est uniforme suivant les directions possibles. Dans chaque domaine, l'intensité de la polarisation est constante. La polarisation varie d'un domaine à l'autre; la polarisation globale du matériau résulte d'une moyenne de l'ensemble des domaines. Les parois séparant des domaines où l'orientation de la polarisation est anti-parallèle, sont appelées parois de domaines ferroélectriques à 180° . Les parois qui délimitent deux domaines où les polarisations sont mutuellement perpendiculaires sont nommées parois de domaines ferroélectrique-ferroélastiques à 90° . Les parois de domaines à 180° et 90° peuvent réduire le champ dépolarisant, alors que seules les parois de domaines à 90° sont aptes à relaxer l'énergie élastique. Habituellement, dans les cristaux ferroélectriques, les céramiques et les films, un assemblage complexe comprenant les différents types de domaines est observé à cause des contraintes mécaniques et électriques qui apparaissent lors de la transition de phase. ^[47]

Le mouvement de ces parois de domaines sous un champ électrique externe contribue aux réponses diélectriques et électromécaniques du matériau. Comme le montre la Figure 4.3, le

déplacement (Δl) des parois de domaines à 180° (i) et 90° (ii) peut contribuer à la polarisation. Mais seulement le mouvement des parois à 90° peut participer à la déformation (élongation $\Delta\delta$). La distorsion tétragonale où a_T et c_T sont les paramètres de la maille tétragonale, le changement de dimension induit par un déplacement Δl d'une paroi de domaines à 90° est illustré dans la Figure 4.3(ii).

Les défauts (défauts ponctuels, variations locales de la déformation) peuvent entraver le mouvement des parois de domaines. Cette interaction peut modifier la contribution des parois de domaines aux propriétés diélectriques et électromécaniques.

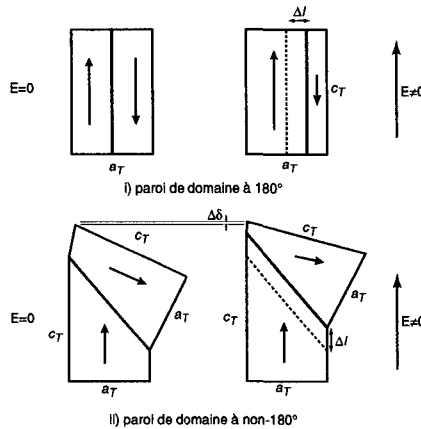


Figure 4.3: Contribution des parois de domaines aux propriétés diélectriques et électromécaniques. Cas d'un réseau tétragonal où a_T et c_T sont les paramètres du réseau. (i) mouvement de paroi de domaines à 180° sous champ électrique contribue directement à la polarisation mais pas à la déformation. (ii) le mouvement des parois à non- 180° sous champ électrique contribue à la fois à la polarisation et à la déformation (la distorsion tétragonale de la structure perovskite a été exagérée). Les flèches dans les domaines représentent la polarisation. La ligne pointillée indique la position originale de la paroi de domaines.

4.2.4 Etat de l'art et motivations

La littérature des films minces PbTiO_3 est très riche (par exemple Ref.^[194] et toutes les références citées dans cet article). La plupart de ces études sont concentrées sur les investigations de la structure de domaines ferroélectriques dans les films épitaxiaux. Seul un nombre très restreint de recherches a traité les propriétés électromécaniques des films purs PT. Kushida et Takeuchi^[195] ont notamment rapporté les propriétés diélectriques des films minces purs PT et estimé le coefficient de couplage piézoélectrique ($k_t \sim 0.8$ à 350 MHz) en utilisant

une méthode de résonance.

Malgré l'importance du PT comme membre final des solutions solides $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ et $(1-x)\text{PZN}-(x)\text{PT}$ ainsi que pour la classique PZ-PT, les propriétés électromécaniques des films PbTiO_3 sont méconnues. Aucune étude n'a rapporté les propriétés diélectriques et électromécaniques des films purs PT polycristallins. La connaissance approfondie du PT nous semble primordiale pour mieux comprendre et modéliser les propriétés du $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$.

Dans une première partie, nous mettrons en évidence l'influence du traitement thermique sur la cristallisation et l'orientation cristallographique des films PT. Des analyses MET tenterons de mettre en évidence la structure complexe des domaines ferroélectriques dans les grains de PT de tailles différentes. La seconde partie de chapitre rassemblera toutes les caractérisations des propriétés diélectriques et électromécaniques de ces films polycristallins. Le coefficient électrostrictif M sera déterminé et le coefficient Q estimé. L'étude de la non-linéarité des réponses diélectriques et piézoélectriques, sera ensuite discutée en détail.

4.3 PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

4.3.1 Conditions de préparation des films

Les films PT (section 2.2.2.3) ont été déposés par centrifugation à partir de solutions de précurseur dont l'excès en Pb est de 10 mol%. Après pyrolyse de chaque couche à $350^\circ\text{C}/30$ s sur une plaque chauffante, un traitement thermique rapide à 650°C pendant 3 min a été employé pour cristalliser la phase perovskite. Les électrodes supérieures en platine ont été déposées par pulvérisation cathodique à température ambiante. Un post-traitement thermique dans l'oxygène à $650^\circ\text{C}/10$ min (voir section 3.3.1.3) a été réalisé avant la caractérisation des propriétés électromécaniques des films.

Un étude XRD de la cristallisation de la phase perovskite sous forme de film mince a été également réalisée. Une couche de PT a été déposée sur $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ par centrifugation puis pyrolysée à 300°C pendant 1 min. La phase perovskite est ensuite cristallisée dans l'enceinte chauffante de l'appareil de diffraction RX. La vitesse de chauffage est égale à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Le temps d'acquisition des diagrammes XRD est de l'ordre de 30 min.

4.3.2 Caractérisations diélectriques et électromécaniques

Les caractérisations diélectriques et électromécaniques employées sont identiques à celles décrites dans le chapitre précédent, section 3.2.2. Les caractérisations structurales des films PT

sont précédemment présentées dans la section 2.2.6.

Un suivi de la cristallisation en fonction de la température de la phase perovskite a été réalisé grâce un diffractomètre de type Bruker (CH-Genève) équipé d'une enceinte où la température peut être contrôlée: la précision de la mesure est de l'ordre de 1°C.

4.4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.4.1 Nucléation et cristallisation de la phase perovskite

La Figure 4.4a représente les diagrammes XRD réalisés "in situ" durant la cristallisation de la phase perovskite. Sous forme de film mince, PbTiO_3 commence à cristalliser aux alentours de 500°C. A 600°C, la transformation en phase perovskite est complète. A hautes températures, la phase cubique PbTiO_3 de ce film déposé sur $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ possède une orientation cristallographique (100) préférentielle. La présence de pyrochlore a été également détectée. Ce pyrochlore provient d'une perte de la stoechiométrie du plomb causée par la durée trop importante du traitement thermique à haute température. Les analyses XRD révèlent que la transition structurale cubique-tétraгонаle du PbTiO_3 n'est pas spontanée. L'ancrage du film par le substrat, les contraintes développées lors du refroidissement ainsi que la structure polycristalline hétérogène de ce film induisent une transformation structurale progressive du PT.

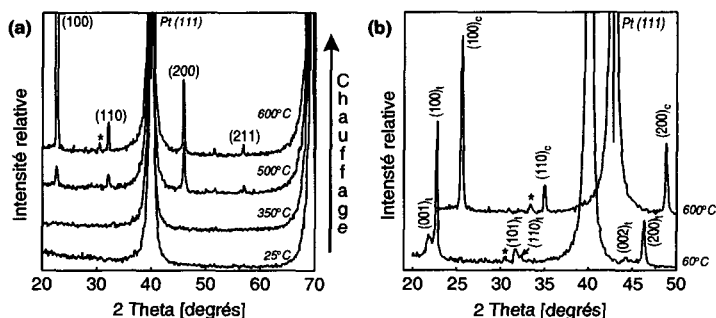


Figure 4.4: Diagrammes XRD d'un film PbTiO_3 d'épaisseur 100 nm cristallisé sur un substrat $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. L'acquisition "in situ" des diagrammes a été réalisée durant le chauffage (a) et le refroidissement (b). (*) signale la présence de pyrochlore.

La Figure 4.5 correspond à une micrographie MEB de la surface du film PT cristallisé à 600°C pendant 30 min (Figure 4.4). La morphologie des grains de perovskite est hétérogène. Comme dans le cas du $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$, ceci révèle des croissances inhomogènes de la phase perovskite à partir de cette électrode de Pt utilisée. La phase pyrochlore est matérialisée par des grains de ~ 60 nm de diamètre (de contraste plus sombre sur le cliché MEB).

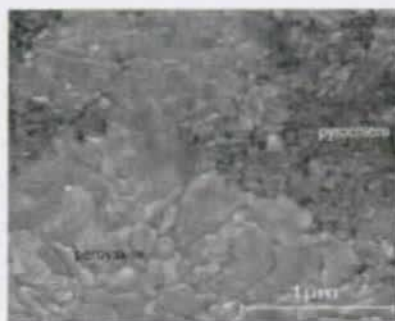


Figure 4.5: Image MEB de la surface du film PbTiO_3 , correspondant à la Figure 4.4, cristallisé à 600°C pendant 30 min.

La Figure 4.6 représente un diagramme XRD d'un film PT ($t=260$ nm) et une observation MEB de la surface d'un autre film PT ($t=100$ nm). Ces deux films ont été cristallisés sur un substrat $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ à 800°C pendant 30 s avec une montée rapide en température de l'ordre de 45°C.s^{-1} . L'analyse XRD (Figure 4.6a) révèle que le film possède des orientations cristallographiques (111) et (100) préférentielles. Pour tous les films cristallisés dans ces conditions, les analyses XRD n'ont jamais détecté la présence de phases pyrochlores.

L'examen de la morphologie des films minces PT par MEB suggère également que la microstructure est exempt de secondes phases. Contrairement aux céramiques pures PT, dans lesquelles généralement des fissures apparaissent lors du refroidissement à travers la transition de phase ferroélectrique, aucune évidence de craquelure n'a été observée dans les films PT. Les paramètres de maille a et c des films PT cristallisés sur une électrode inférieure de platine ont été estimés à partir des analyses XRD et valent 3.921 \AA et 4.093 \AA respectivement. Comparé aux céramiques massives (table PDF [6-452]), le rapport c/a apparaît inférieure dans le cas des films minces. Ce résultat confirme la présence de contraintes induites par l'ancrage du film par le substrat. Elles n'ont pas pu être estimées car les propriétés élastiques des films ne sont pas connues. La taille des grains est comprise entre 100 et 500 nm. Cette distribution de taille peut être le résultat d'une différence dans la densité de nucléation et des mécanismes de vitesse de croissance sur l'électrode inférieure de platine. Des structures de domaines ferroélectriques avec des parois de domaines à 90° sont clairement visibles par MEB. La structure des parois de

domaines devient plus complexe lorsque la taille des grains augmente.

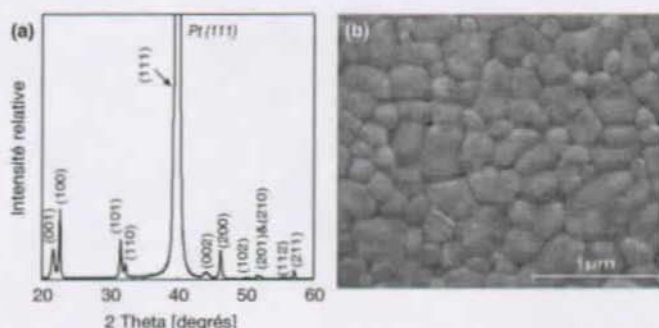


Figure 4.6: Diagramme XRD d'un film PbTiO_3 d'épaisseur 260 nm et une image MEB de la surface d'un film PT ($t = 100$ nm). Les films ont été rapidement cristallisés à 650°C pendant 4 min sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

Les analyses MET montrent que tous les films étudiés possèdent des microstructures de type colonnaire dans lesquelles les grains de perovskite nucléent à l'interface film / électrode inférieure. Ces analyses confirment que les films ont une structure de grain régulière avec des tailles de grains variant entre 100 et 500 nm. Les orientations cristallographiques préférentielles sont (100) et (111) où l'orientation (100) est légèrement dominante (Figure 4.7). Mis à part quelques pores à l'intérieur des grains, aucun défaut majeur ou seconde phase n'a été détecté. La largeur des domaines (~ 20 nm) est du même ordre de grandeur que celle observée dans les céramiques massives de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ dopées Nb, de fines structures granulaires.^[196]



Figure 4.7: Image MET en champ clair de la surface d'un film PT. La taille des grains varie entre 100 et 500 nm. Dans les grains avec une orientation (100), la structure des domaines ferroélectriques à 90° est clairement visible. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)

Des grains inférieurs à 300 nm en taille montrent en général seulement un jeu de domaines à 90°. Dans les grains de tailles plus importantes, des jeux de domaines à 90°, perpendiculaires les uns par rapport aux autres, ont été fréquemment observés (Figure 4.8a). Par un cliché SAED, le rapport des paramètres de maille c/a a pu être également déterminé et vaut 1.061 ± 0.005 . Cette valeur est supérieure au résultat (1.043) obtenu à partir des XRD. Ceci peut signifier que la majorité des contraintes existantes dans les films a été relaxée lors de l'élimination du substrat durant la préparation des échantillons pour les analyses MET. L'angle entre les vecteurs polarisation dans les grains à structure en domaine complexe peut atteindre le double de la valeur des domaines simples à 90°. Dans la Figure 4.8b, l'angle maximale entre les différents jeux de plans $\langle 101 \rangle$ est égal à 7°.

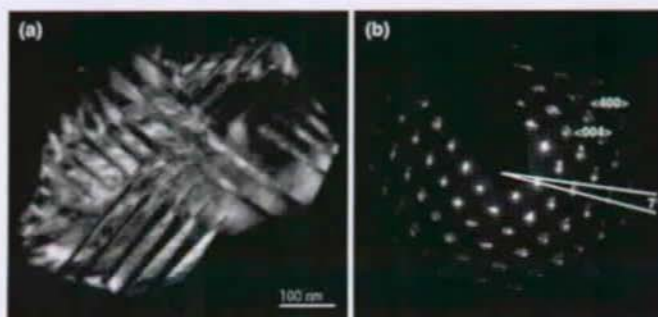


Figure 4.8: (a) Image en champ sombre d'un grain de PT de grande dimension. La structure des domaines est complexe; les différents jeux de domaines à 90° sont formés. (b) Figure SAED du grain de PT. (en collaboration avec Dr. M. Cantoni)

4.4.2 Comportement diélectrique

La Figure 4.9 illustre le comportement de la permittivité relative d'un film mince PbTiO_3 avec la température à différentes fréquences. La permittivité diélectrique présente un pic en valeur à 435°C , température plus faible que celle de la transition de phase cubique-tétragonale ($T_c = 490^\circ\text{C}$) dans les céramiques massives et monocristaux.^[192] Ce déplacement, qui a été auparavant discuté par plusieurs auteurs,^[153, 195, 197] peut être expliqué par les contraintes dans le plan du film. Il a été montré par Pertsev *et al.*^[153] que des films épitaxiaux mono-domaine peuvent présenter deux transitions de phases sous des contraintes biaxiales en tension relativement faibles. Au refroidissement, les films subissent tout d'abord une transition de phase paraélectrique à une phase ferroélectrique orthorhombique "aa", dans laquelle la polarisation apparaît dans le plan des films. La température de transition est toujours haute que T_c dans le PT sous contraintes nulles. Ensuite, les films transitent de la phase ferroélectrique "aa" à une phase tétragonale "c", dans laquelle la polarisation apparaît perpendiculairement au plan des films. La température de cette transition est plus faible que T_c (dans un matériau sans contrainte).^[153] Le diagramme de phase calculé de Pertsev *et al.* n'est pas exactement applicable à nos films qui ont à la fois une structure polycristalline, une texture préférentielle et plusieurs domaines ferroélectriques. Cependant, il est raisonnable d'attendre que les caractéristiques principales de ce diagramme de phase théorique restent applicable aux films de PT élaborés dans ce travail. Par conséquent, selon les calculs de Pertsev *et al.*, la transition de phase "aa" à "c", où la polarisation change de direction (dans le plan - en dehors du plan), sera, autant que le comportement de la permittivité est concerné, similaire à une transition paraélectrique-ferroélectrique. Le maximum de permittivité observé dans la Figure 4.9 correspond à la transition de phase orthorhombique - tétragonale. Comme prédit par les calculs thermodynamiques,^[153] la transition de phase n'est pas du premier ordre.

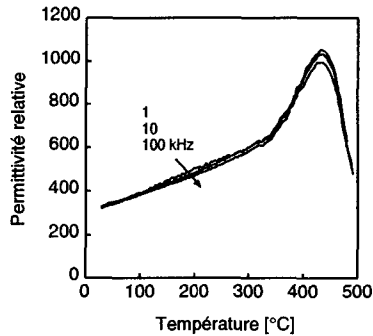


Figure 4.9: Dépendance en température et en fréquence de la permittivité relative d'un film PbTiO_3 d'épaisseur 260 nm, cristallisé sur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. La mesure a été réalisée avec un champ $E_{ac}=4 \text{ kV/cm}$.

La dépendance de la permittivité diélectrique avec l'amplitude du champ AC pour un film mince PbTiO_3 est représentée par la Figure 4.10a. Nous avons déterminé la permittivité en mesurant la réponse de la polarisation du film en fonction de l'amplitude du champ. Des courbes typiques de polarisation en fonction du champ (inférieures aux champs coercitifs où la polarisation bascule) sont illustrées par la Figure 4.10b. La permittivité est calculée par le rapport P_1/E_{ac} . P_1 est l'amplitude de la réponse de la première harmonique de la polarisation induite par le champ appliqué et E_{ac} l'amplitude du champ AC. La non-linéarité de la permittivité diélectrique (Figure 4.10a) ainsi que les courbes hystérétiques induites sous le champ coercitif (Figure 4.10b) mettent en évidence la contribution de processus extrinsèques comme le déplacement des parois de domaines ferroélectriques.^[198] Dans nos films PT, la contribution des parois de domaines à la permittivité diélectrique n'est pas négligeable. Dans la gamme des amplitudes de champs AC utilisés, la valeur de la permittivité augmente de près de 40% à cause du déplacement des parois de domaines (Figure 4.10a). La permittivité sous champs faibles est plus importante que celles reportées par Gavrilyachenko^[199] dans les monocristaux (210 perpendiculaire et 120 le long de la direction de polarisation). Cette valeur élevée de permittivité dans les films est cohérente avec l'absence ou le nombre réduit de parois de domaines dans les monocristaux.

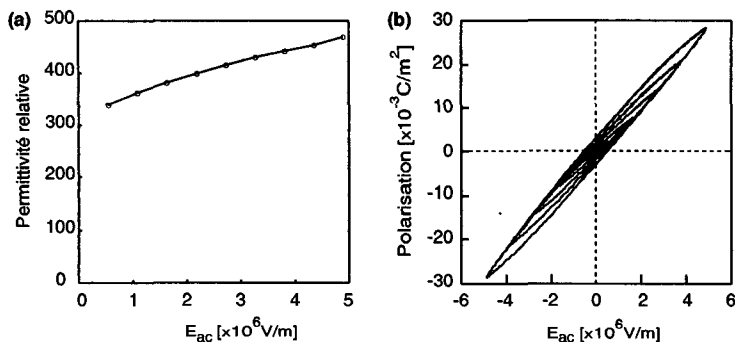


Figure 4.10: (a) Variation de la permittivité relative en fonction de l'amplitude du champ AC pour un film PbTiO_3 ($t = 260$ nm) à 340 Hz. (b) Comportement de la polarisation sous différents champs AC. Les mesures ont été réalisées à température ambiante.

La variation de la permittivité diélectrique avec le champ DC est illustrée par la Figure 4.11. Deux cycles ont été réalisés consécutivement sur la même électrode supérieure d'un film PT de 260 nm d'épaisseur. La légère élévation de la permittivité avec le champ DC est probablement due à l'augmentation des mouvements des parois de domaines qui deviennent plus "libres" des défauts qui les liaient à zéro champ DC. Sous des champs DC élevés, le décroissement de la permittivité reflète d'une part la réduction du nombre de domaines car ils s'alignent progressivement avec le champ et d'autre part, le fait que la permittivité soit plus faible le long de la direction de la polarisation. Le maximum de la courbe ϵ - E_{dc} apparaît au voisinage du champ coercitif des courbes hystérétiques de polarisation en fonction du champ (Figure 4.12).

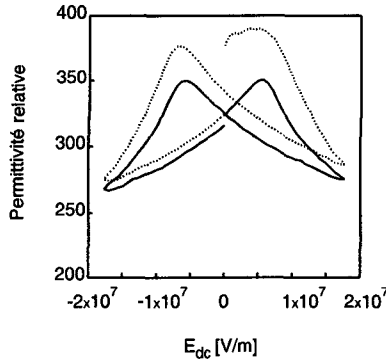


Figure 4.11: Evolution de la permittivité relative d'un film PbTiO_3 ($t=260$ nm), cristallisé sur un substrat $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, en fonction du champ électrique DC (l'amplitude du champ AC est égale à 5 kV/cm, fréq.=5 kHz).

Le comportement de la polarisation sous des champs supérieurs à E_c est représenté dans la Figure 4.12. Le film a été pre-set par un signal bipolaire triangulaire simple, se déplaçant de la direction négative à celle positive. Le même signal a été appliqué une nouvelle fois et c'est cette seconde courbe qui est présentée dans la Figure 4.12. Une courbe hystérétique ferroélectrique typique a été obtenue. La polarisation rémanente (P_r) et le champ coercitif (E_c) valent respectivement $19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et 70 kV/cm. A la fin du pulse de mesure et malgré le post-traitement thermique, une large portion de la polarisation est perdue à cause du re-basculement de la polarisation.^[78] Ce large gap peut être dû à une incomplète compensation du champ dépolarisant et à des contraintes élastiques résiduelles qui peuvent provoquer un re-basculement des parois de domaines. La polarisation est inférieure à celle obtenue dans les monocristaux.^[200] Ceci suggère que seulement une partie des parois de domaines a basculé malgré ce champ appliqué important (200 kV/cm).

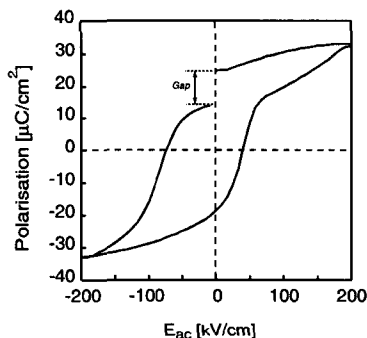


Figure 4.12: Courbe hystérétique du basculement de la polarisation en fonction de E_{ac} mesurée à température ambiante pour un film PbTiO_3 d'épaisseur de 260 nm.

4.4.3 Comportement de l'amplitude de la déformation avec l'amplitude du champ électrique

Les déformations longitudinales électrostrictives (S_e) en fonction de l'amplitude du champ AC ont été mesurées, à température ambiante, à l'aide d'un interféromètre à double faisceaux lasers. La Figure 4.13 illustre la déformation électrostrictive d'un film PT de 260 nm d'épaisseur en fonction de l'amplitude du champ électrique AC. En principe, le coefficient électrostrictif M_{33} peut être calculé à partir de la relation $M_{33} = S_e / E_3^2$. Puisque $M_{33} = \epsilon_{33}^2 Q_{33}$ où Q_{33} est le coefficient électrostrictif relatif à la polarisation ($Q_{33} = S_e / P_3^2$) et parce que Q est généralement constant, M doit être dépendant du champ lorsque la polarisation (c'est à dire la permittivité) est linéaire.^[47] Comme déjà indiqué, l'analyse de la Figure 4.10 révèle que le comportement de la permittivité est non-linéaire pour toute la gamme de champs utilisés. Néanmoins, en utilisant une approximation linéaire pour S_e vs. E^2 aux champs $E_3 \leq 4 \times 10^6$ V/m, M_{33} peut être déterminé et vaut $9.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle calculée à partir de la permittivité et du coefficient électrostrictif reporté pour les monocristaux de PT.^[199] Il est intéressant de remarquer, et en prenant en compte l'approximation linéaire employée, que l'ancrage du film par le substrat n'a pas une forte influence sur la valeur du coefficient électrostrictif M .

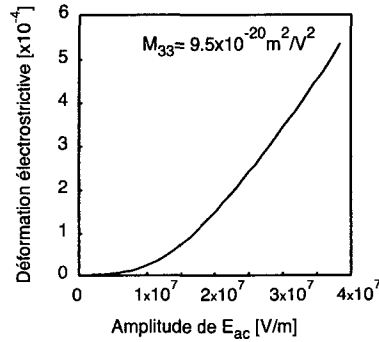


Figure 4.13: Déformation électrostrictive (S_e) en fonction de E_{ac} (fréq.=320 Hz). En utilisant une approximation linéaire pour S_e vs. E^2 aux champs $E_3 \leq 4 \times 10^6$ V/m, M_{11} peut être déterminé.

4.4.4 Déformation totale et coefficient piézoélectrique en fonction du champ DC

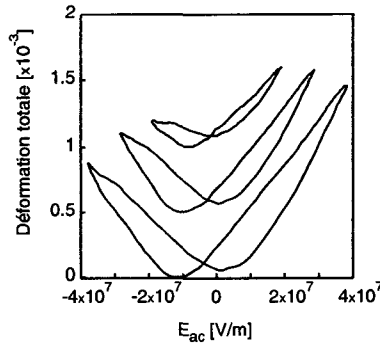


Figure 4.14: Déformation totale sous différents champs AC (fréq.=320 Hz) pour un film PbTiO_3 ($t=260$ nm).

Les courbes de la déformation totale sous différents champs AC appliqués sont illustrées dans la Figure 4.14. L'asymétrie des courbes diminue avec l'augmentation de l'amplitude du champ E_{ac} . Tous les films minces PT caractérisés possèdent une activité piézoélectrique avant l'application d'un champ DC ou d'un champ AC important. Cette activité piézoélectrique, qui a été déjà rapportée dans la littérature,^[171, 188] suggère la présence d'une self-polarisation dans les films. Dans notre cas, lorsque aucun champ DC n'est appliqué, la valeur de d_{33} est égale à

5-8 pm/V (Figure 4.15a). Ce d_{33} résiduel contribue à l'asymétrie des courbes de déformations présentées dans la Figure 4.14.^[7]

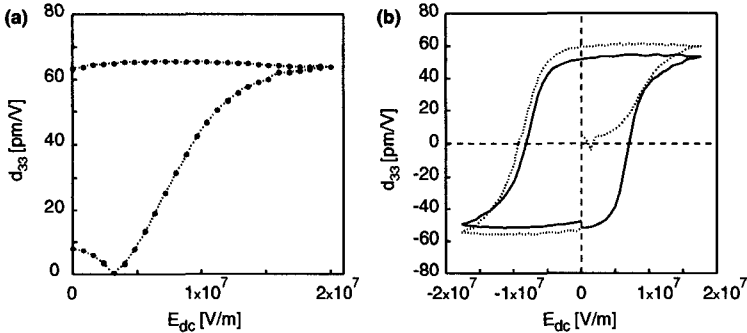


Figure 4.15: Coefficient piézoélectrique (d_{33}) en fonction de E_{dc} pour un film mince PT de 260 nm. Le champ AC (amplitude=20 kV/cm et freq.=5 kHz) utilisé pour les mesures de d_{33} a été superposé à des champs DC variables: depuis un état vierge, des cycles hystérétiques unipolaire (a) et bipolaire (b) ont été réalisés.

Les courbes d_{33} vs. E_{dc} , Figure 4.15, sont de forme rectangulaire, avec un léger rebascullement à faibles champs. La valeur maximale du coefficient piézoélectrique mesurée est égale à 65 pm/V ($E_{ac}=5$ kV/cm). Elle est comparable à celle obtenue dans les films de titanate de plomb modifié au calcium^[201] et n'est pas plus petite que celle rapportée pour des films minces PZT de composition tétragonale déposés par pulvérisation cathodique.^[171] d_{33} varie de 52 à 65 pm/V. Une partie de cette variation est due au changement de l'épaisseur du film (alors que celle-ci a été prise constante pour un film donné) ainsi qu'aux erreurs induites par le montage du film et la procédure d'alignement du laser. L'estimation de cette erreur est inférieure à 8%. Dans les monocristaux, $d_{33} \sim 120$ pm/V et d_{33} (film) est approximativement la moitié de cette valeur comme prédit par la relation 3.5.

Dans la phase tétragonale des perovskites ferroélectriques, le coefficient piézoélectrique peut être relié à la polarisation spontanée et au coefficient électrostrictif de la phase cubique par la relation $d_{33}=2Q_{11}\epsilon_0\epsilon_{33}P_s$.^[202] Dans le cas des matériaux ferroélectriques polycristallins contenant plusieurs domaines, la permittivité, la polarisation spontanée et le coefficient électrostrictif sont maintenant des valeurs moyennes des possibles patterns des domaines et de l'orientation des grains. Grâce au rapport $d_{33}/2\epsilon_0\epsilon_{33}P_s$ et les valeurs expérimentales obtenues dans les sections précédentes, le coefficient électrostrictif effectifs Q_{eff} a pu être estimé et vaut $0.05 \text{ m}^4/\text{C}^2$. Pour comparaison, la valeur typique obtenue pour les monocristaux est égale à $Q_{11}=0.08 \text{ m}^4/\text{C}^2$. Les différences observées dans la polarisation spontanée, le coefficient

piézoélectrique et la permittivité diélectrique entre les films et les monocristaux sont partiellement effacées. La valeur du coefficient électrostrictif estimée à partir des données expérimentales n'est pas trop éloignée de celle attendue. Il est important de garder à l'esprit que les courbes de polarisation sont mesurées avec un large champ AC à 100 Hz, alors que les courbes d_{33} et ϵ_{33} sont acquises avec un champ DC cyclé à ~ 3 mHz, sur lequel est superposé un faible champ AC (5 kV/cm) à 5 kHz. Ces différentes conditions expérimentales peuvent contribuer à la différence dans les valeurs des coefficients estimés et attendus.

4.4.5 Contributions des parois de domaines

Les propriétés des matériaux ferroélectriques résultent de la contribution de deux parties. La première partie est la contribution du réseau (ou intrinsèque) qui correspond à la réponse d'un monocristal mono-domaine. La seconde représente les contributions extrinsèques qui, dans la plupart des matériaux ferroélectriques, sont dominées par le mouvement des parois de domaines et le déplacement des défauts. La contribution des parois de domaines à la permittivité diélectrique peut être due aux déplacements des parois de domaines ferroélectriques (180°) et ferroélectrique-ferroélastiques (90°). Dans le cas de la réponse piézoélectrique, seulement le déplacement des parois de domaines ferroélastiques contribue directement au changement de la forme du matériau, mesuré à la première harmonique. A cause du déplacement des parois de domaines, les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont non-linéaires et hystérétiques (Figure 4.10b) même sous des champs inférieurs au champ coercitif (E_c).^[78, 203] Nous allons à présent discuter la non-linéarité et la dépendance en temps de la réponse diélectrique et piézoélectrique, afin de pouvoir déduire certaines informations basiques sur les mécanismes des parois de domaines dans les films PT.

La Figure 4.16a représente la dépendance en champ de la permittivité relative et du coefficient piézoélectrique, tous deux normalisés par rapport à la valeur mesurée sous la plus faible amplitude de champ utilisée. Les mesures ont été réalisées sous un champ DC égale à 7.69 MV/m pour éviter toutes dépolarisations à forts champs AC. Le film a été préalablement polarisé par une courbe unipolaire, représentée dans la Figure 4.15a. La non-linéarité est légèrement plus grande dans ϵ_{33} que dans d_{33} . Ceci peut montrer que le déplacement des parois de domaines à 180° et 90° contribue à la permittivité alors que le coefficient piézoélectrique n'est sensible qu'aux mouvements des parois à 90° . Ces dernières, dans les films PT, peuvent être difficiles à déplacer à cause de la déformation spontanée intense et de l'ancrage du film par le substrat. De plus, une orientation cristallographique (111) substantielle du film, Figure 4.6a, réduit d'avantage le nombre de parois de domaines pouvant contribuer à la déformation. Pour cette orientation, il existe quatre directions possibles de la polarisation spontanée, et toutes les quatre possèdent la même projection par rapport à la direction

perpendiculaire à la surface du film. Par conséquent, le déplacement d'une paroi de domaine dans cette configuration peut changer la polarisation et contribuer à la permittivité mais en aucun cas à la déformation et au coefficient piézoélectrique.^[204] Il a été reporté que, dans des céramiques pures PbTiO_3 , la polarisation éliminait toutes les parois de domaines à 180° et que seules les parois à 90° demeuraient.^[205] Même si cela était le cas dans nos films PT, l'effet des parois de domaines à 90° sur la permittivité non-linéaire resterait plus intense que sur la réponse piézoélectrique, du fait de la configuration spéciale des parois de domaines dans les sections orientées (111) du film.

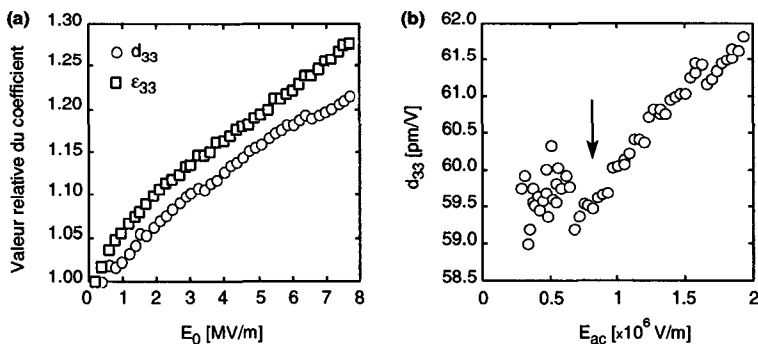


Figure 4.16: (a) Comportements de la permittivité diélectrique relative et du coefficient piézoélectrique en fonction de l'amplitude du champ électrique AC normalisé à partir de la valeur mesurée sous la plus faible amplitude de champ pour un champ DC de 7.69 MV/m. (b) Coefficient piézoélectrique sous faibles champs AC. La flèche indique le champ seuil.

Les mesures sous champs faibles, Figure 4.16b, révèlent l'existence d'un champ seuil aux environs de 0.7 MV/m, au-dessous duquel la réponse piézoélectrique est linéaire. Mesuré à température ambiante et sous un champ DC de 7.69 MV/m, il représente grossièrement 10% du champ coercitif macroscopique. La présence de ce champ seuil suggère que les parois de domaines à 90° sont piégées dans un puits de potentiel profond. Les champs supérieurs à ce champ seuil sont nécessaires à cause des petits sauts de Barkhausen des parois de domaines, contribuant donc à la non-linéarité. Due au bruit dans les données à ce faible signal, aucune présence convaincante d'un tel comportement n'a pu être observée dans la permittivité.

L'activité des parois de domaines dans les films PT a été mise en évidence également en mesurant la dépendance en temps de la permittivité et du coefficient piézoélectrique lors de la suppression d'un champ DC (surnommée expérience de vieillissement^[206]). La Figure 4.17 représente le vieillissement de la permittivité et du coefficient piézoélectrique après l'application d'un champ de 15.3 MV/m pendant 5 minutes. L'échantillon a été préalablement

polarisé avec un courbe DC unipolaire, comme présentée dans la Figure 4.15a. Approximativement 10 s après que le champ DC ne soit plus appliqué, les deux coefficients suivent une dépendance logarithmique avec le temps. Elle peut être exprimé par: $\epsilon_{33}(t)/\epsilon_{33}(10s)=1-0.01\log(t)$ et $d_{33}(t)/d_{33}(10s)=1-0.013\log(t)$. Il est intéressant de comparer le vieillissement de nos films PT avec celui rapporté dans une étude comparative des céramiques massives tétragonales de PZT et des films minces de même composition par Kholkin *et al.*^[206] Ils ont suggéré que le vieillissement plus rapide de d_{33} dans les films minces PZT (un ordre de magnitude plus rapide que pour ϵ_{33}) était dû à la dépolariation de l'échantillon, qui affecte plus la réponse piézoélectrique que la permittivité. Le vieillissement lent et comparable de d_{33} et ϵ_{33} dans les céramiques massives a été interprété comme étant dû à la suppression graduelle des contributions des parois de domaines causée par l'interaction de défauts avec les parois de domaines. Nos résultats sur les films PT sont proches de ceux des céramiques massives de PZT en ce qui concerne les vitesses de vieillissement de d_{33} et ϵ_{33} qui sont similaires. Cependant, d_{33} et ϵ_{33} vieillissent plus vite dans les films PT que dans les céramiques de PZT. Ceci est probablement dû aux forces de rappel intenses pour les parois de domaines, qui peuvent être associées à la déformation spontanée importante dans les films PT. Par conséquent, une certaine dépolariation des films PT, lorsque le champ DC n'est plus appliqué, ne peut pas être exclue. Ce résultat est cohérent avec le re-bascullement observé dans les mesures des courbes hystérétiques, Figure 4.12. Ainsi, le vieillissement environ 30% plus rapide de d_{33} que ϵ_{33} dans les films PT peut être relié aux effets de dépolariation qui affectent plus les propriétés piézoélectriques que la permittivité diélectrique.

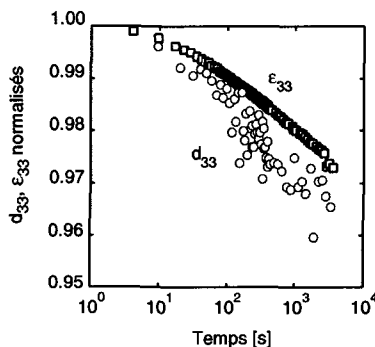


Figure 4.17: Comportements en fonction du temps de la permittivité et du coefficient piézoélectrique après l'application d'un champ électrique de 15.3 MV/m pendant 5 min.

4.5 CONCLUSION

Les propriétés diélectriques, électrostrictives et piézoélectriques des films PbTiO_3 polycristallins ont pu être étudiées en détail. Les contraintes dans le plan du film, qui sont dues à l'ancrage du film par le substrat, induisent un déplacement de la température du maximum de permittivité diélectrique. Nous avons démontré que l'ancrage du film par le substrat n'a pas une forte influence sur la valeur du coefficient électrostrictif. La contribution du déplacement des parois de domaines aux propriétés diélectriques et piézoélectriques a été étudiée en détail. Elle n'est pas négligeable. Le vieillissement des propriétés diélectriques et piézoélectriques des films minces PT est qualitativement identique à celui des céramiques massives tétraogonales de PZT. Cependant, probablement à cause des forces de rappel intenses pour les parois de domaines, ces propriétés vieillissent plus rapidement que celles des céramiques massives de PZT.

CHAPITRE 5

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

5.1 CONCLUSION

Dans cette recherche, nous avons établis les conditions de fabrication, par voie sol-gel, des films minces PMN, 0.9PMN-0.1PT et PT sans seconde phase. Notre travail s'articule suivant trois axes principaux: la synthèse des solutions de précurseurs, l'élaboration des films, la caractérisation, l'interprétation de leurs propriétés diélectriques et électromécaniques.

Les synthèses des solutions de précurseurs de PMN, 0.9PMN-0.1PT et PT ont été rapportées en détail. Le contrôle et l'optimisation de celles-ci se sont avérés des stratégies incontestables pour la fabrication des films minces. La recherche de la complexation totale de l'alcoxyde de niobium fait partie des divers aspects abordés dans cette recherche afin d'éviter des phases parasites. Bien que la détermination systématique des processus réactionnels et des composés synthétisés ne fussent pas les objets de ce travail, des études préliminaires ont néanmoins mis en évidence l'existence de nouveaux composés comme $\text{Pb}_6\text{Mg}_{12}(\text{OAc})_{24}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}^i\text{Pr})_{12}$, et de mécanismes réactionnels majeurs pour l'obtention reproductible de solutions de précurseurs stables temporellement.

Les températures élevées ($\sim 800^\circ\text{C}$) et l'excès de plomb nécessaires pour cristalliser les films purs PMN et 0.9PMN-0.1PT excluent définitivement les substrats de type $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ du fait de la diffusion importante du plomb à travers l'électrode et de la croissance hétérogène des phases perovskites. Le choix de favoriser les mécanismes de nucléation et de croissance des phases perovskites grâce à des couches de nucléation s'est avéré judicieux pour minimiser les problèmes d'instabilité du substrat à hautes températures et

trouver, bien qu'étroite soit-elle, une fenêtre de fabrication de ces films. Nous avons rapporté tous les paramètres importants pour la fabrication des films purs PMN et 0.9PMN-0.1PT. Il a été montré également que l'orientation cristallographique et la microstructure pouvait être modifier en contrôlant la nucléation et la croissance des phases perovskites par différentes couches de nucléations (TiO_2 et PbTiO_3).

La croissance épitaxiale de films PMN sur des substrats STO_d monocristallins d'orientations cristallographiques (100) et (111), a été réalisée avec succès. Elle a pu permettre une étude originale en microscopie électronique à transmission. Les résultats obtenus montrent que le PMN a les mêmes caractéristiques structurales sous forme massive et film mince notamment la morphologie et la taille des régions polaires. Cependant, les évolutions du paramètre de maille des films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT avec la température semble être différente comparée à celles des matériaux massiques.

Les films PMN et 0.9PMN-0.1PT montrent des caractéristiques typiques relaxeur mais aussi des différences significatives lorsqu'ils sont comparés aux matériaux massiques. Beaucoup de ces différences (faible permittivité, présence d'une self-polarisation) peuvent être relié parfaitement aux propriétés du substrat utilisé ainsi qu'à la préparation des films. En s'appuyant sur des analyses rigoureuses des résultats expérimentaux, ce travail a permis d'attribuer les rôles que jouent certains paramètres dans la réponse diélectrique des films. Par exemple, l'homogénéisation chimique durant le frittage à basse température aurait une influence directe sur les propriétés relaxeurs. Le déplacement de T_{max} dans les films polycristallins $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ est probablement lié à une fabrication particulière et non pas dû à la présence de contraintes dans le films. Par contre, l'augmentation de l'amplitude du champ électrique AC déplace les maxima de la réponse ϵ' vs. T vers les basses températures alors que l'inverse est généralement observé dans les matériaux massiques.

Contrairement aux matériaux massiques et grâce aux faibles épaisseurs des films, la non-linéarité des propriétés diélectriques des films PMN et 0.9PMN-0.1PT a pu être étudiée dans une gamme de champs plus étendue. Nous avons montré que le choix des conditions de mesures (force du champ) peut altérer significativement le comportement diélectrique des films. Comme proposé pour les matériaux massiques, il apparaît, pour les films, que plusieurs régimes d'amplitudes de champs AC existent dans lesquels divers types de contributions influent fortement sur la relaxation diélectrique. La diminution de la permittivité avec l'augmentation du champ DC est reliée à l'interaction des régions polaires avec les champs de fortes intensités. Néanmoins et contrairement aux matériaux massiques, lorsque l'amplitude des champs (pour des champs intenses) augmente, la permittivité décroît et $\Delta\epsilon_{dc}' < 0$ pour des films orientés (111). Ceci suggère que la coalescence de régions polaires voisines joue un rôle dominant. A partir des dépendances de la permittivité en fonction des champs AC et DC, nous avons mis en évidence que sous champs intenses, la permittivité diminue à cause de la réduction du nombre de frontières (coalescence des régions polaires). Lorsque les champs

deviennent très intenses, le processus de coalescence des régions polaires tend à se saturer.

L'aspect novateur de ce travail a été également de caractériser les propriétés électromécaniques des films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT. Il semble, au regard des matériaux massifs, que les propriétés des films minces soient réduites sélectivement. La réduction de la permittivité est importante et donc du coefficient électrostrictif M alors que le changement du coefficient Q est insignifiant.

L'origine de la présence de la self-polarisation, qui induit une activité piézoélectrique non négligeable dans les films PMN investigués, proviendrait d'une distribution inhomogène des charges d'espace à travers le film. Un mécanisme a été proposé pour expliquer l'existence de cet effet piézoélectrique. La non-linéarité du coefficient électrostrictif Q observée dans les films minces PMN, sous des champs importants, ainsi que l'asymétrie des courbes de déformation peuvent être reliées parfaitement à la présence d'une self-polarisation.

Les films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT, en ayant une large gamme de propriétés usuelles à température proche de leurs maxima de permittivité, peuvent être des candidats alternatifs pour remplacer les films minces PZT dans les actionneurs nécessitant des micro-positionnements précis. Sous l'application de champs électriques équivalents, les déformations électromécaniques sont comparables à celles obtenues dans le cas des films minces PZT mais en ayant l'avantage d'avoir des fines hystérèses. Du fait des faibles épaisseurs des films, nous avons également souligné des comportements physiques inédits de ces matériaux relaxeurs sous des conditions jamais appliquées pour les céramiques et les monocristaux.

Afin de comprendre et de modéliser les propriétés des solutions solides $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(x)\text{PbTiO}_3$, une connaissance approfondie du PbTiO_3 , comme membre final du système binaire $(1-x)\text{PMN}$ - $(x)\text{PT}$, est importante. Dues à la difficulté de préparer des échantillons PbTiO_3 pur, aucune étude n'a rapporté les propriétés électromécaniques des films minces polycristallins. Grâce à la maîtrise des processus d'élaboration des films PT, nous avons rapporté les propriétés diélectriques, électrostrictives et piézoélectriques de ces films. Comme prédit par des modèles théoriques, les contraintes dans le plan du film induisent un déplacement de la température du maximum de la permittivité diélectrique. Nous avons démontré que l'ancrage du film par le substrat n'a pas une forte influence sur la valeur du coefficient électrostrictif. La contribution non négligeable du déplacement des parois de domaines aux propriétés diélectriques et piézoélectriques a été également mise en évidence et étudiée en détail.

5.2 PERSPECTIVES

Partant plus dans un esprit de challenge pour élaborer ces matériaux sous forme de films minces, les résultats obtenus dans ce travail succitent aujourd'hui des perspectives nombreuses

et ambitieuses, notamment dans l'intégration potentielle des films $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ pour des applications en microélectromécanique. Nous n'allons pas toutes les énumérer mais simplement exposer celles qui nous semblent comporter des caractères majeurs et où des études ont déjà commencé.

Le point capital est sans aucun doute la recherche de substrats stables à hautes températures pour éviter tous les problèmes rencontrés de diffusion d'espèces. Actuellement, des tentatives de cristallisation de phase perovskite PMN sur des substrats de type $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ont montré que la diffusion de plomb à travers l'électrode inférieure est annihilée. L'utilisation d'oxydes conducteurs comme électrodes inférieures semble être très prometteur. D'autres recherches basées sur le substrat $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ont présentement débuté comme par exemple la variation des épaisseurs de Pt et de la couche barrière-adhésion TiO_2 . Le contrôle de l'uniformité de l'épaisseur des couches de nucléation éviteront ces problèmes de croissances hétérogènes rencontrés parfois dans ce travail. En maîtrisant la stabilité du substrat à hautes températures, les phases d'intégrations de ces couches dans les systèmes micro-électromécaniques pourront dès lors commencer dans des conditions optimales. En ayant des substrats plus adéquates, nous améliorerons la qualité des films réalisés et par conséquent, comme nous l'avons déjà indiqué, les propriétés diélectriques (permittivité) et électromécaniques (coefficients M et d_{33}).

Les utilisations de composés chimiques comme l'acétate de magnésium simplifieront et sécuriseront les élaborations des synthèses de précurseurs $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$. La détermination des mécanismes réactionnels de ces synthèses apporteront des atouts supplémentaires pour l'obtention de ces films sans seconde phase.

La variation de l'épaisseur des films est primordiale pour attribuer le rôle de certains paramètres sur la réponse diélectrique. Notamment, la fabrication de films plus épais pourra déterminer l'impact du nombre de régions polaires (relatif au volume) sur la valeur de la permittivité. Il semblerait que la valeur de la permittivité augmente dans les films épais.^[134] Les études des propriétés diélectriques et électromécaniques des films $(1-x)\text{PMN}-(x)\text{PT}$ en fonction de l'épaisseur et de l'orientation cristallographique apporteront des informations supplémentaires sur les mécanismes des phénomènes relaxeurs.

L'étude structurale approfondie, que nous avons déjà commencé, des films minces PMN et 0.9PMN-0.1PT expliquera les différences observées lors du comportement structural en fonction de la température. Elles fourniront des renseignements essentiels sur le rôle que jouent les contraintes (induites par l'ancrage du film sur le substrat) sur les propriétés physiques des couches. Des études structurales à basses températures sous application d'un champ AC statique suffisamment fort sont en cours pour confirmer la transition de la phase cubique vers la phase ferroélectrique à longue portée. Cette étude nous apportera des informations supplémentaires sur la cinétique de la réponse diélectrique associé à cette transition.^[128, 207]

Nous avons vu que l'ancrage du film par le substrat n'a pas d'effet majeur sur la permittivité. Nos résultats devront servir de base de travail pour déterminer les raisons de la faible permittivité.

RÉFÉRENCES

1. S. E. Park and T. R. Shrout, "Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals", *J. Appl. Phys.*, **82** (4), 1804-11 (1997).
2. K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, S. J. Jang and R. E. Newnham, "Electrostrictive effect in lead magnesium niobate single crystals", *J. Appl. Phys.*, **51** (2), 1142-1145 (1980).
3. S. Nomura, K. Tonooka, J. Kuwata, L. E. Cross and R. E. Newnham, "Electrostriction in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics", *Proceeding of the 2nd Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications*, 133-138 (1979).
4. Y. Tsuchiya, K. Uchino and S. Nomura, "Approximate formulas for a low-Q electromechanical resonator and their applications to electrostrictive PMN-based ceramics", *Jpn J. Appl. Phys.*, **20** (10), 1841-1847 (1981).
5. S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang and A. S. Bhalla, "Dielectric and pyroelectric properties in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system", *Ferroelectrics*, **100**, 29-38 (1990).
6. P. Muralt, "Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review", *J. Micromech. Microeng.*, **10**, 136-146 (2000).
7. Z. Kighelman, D. Damjanovic and N. Setter, "Electromechanical Properties and Self Polarization in Relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Thin Films", *J. Appl. Phys.*, **89** (2), 1393-1401 (2001).
8. K. Okuwada, S. Nakamura, I. Motomasa and K. Kakuno, "Epitaxial growth of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Film by sol-gel", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **204**, 557-62 (1991).
9. L. F. Francis, "Sol-gel processing, perovskite phase development and properties of relaxor-based thin layer ferroelectrics," 1991.
10. K. R. Udayakumar, J. Chen, P. J. Schuele, L. E. Cross, V. Kumar and S. B. Krupanidhi, "Polarization reversal and high dielectric permittivity in lead magnesium niobate titanate thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **60** (10), 1187-89 (1992).
11. K. H. Yoon, J. H. Park and D. H. Kang, "Characteristics of Lead Magnesium Niobate Thin Film Prepared by Sol-Gel Processing Using a Complexing Agent", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (8), 2267-70 (1995).
12. M. J. Shyu, T. J. Hong and T. B. Wu, "Properties of highly (100)-oriented thin films of sol-gel derived $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ on (100)-textured LaNiO_3 electrode",

- Materials letters*, **23**, 221-226 (1995).
13. C. Tantigate, J. Lee and A. Safari, "Processing and properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 thin films by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, **66** (13), 1611-13 (1995).
 14. I. M. Reaney, A. Glazounov, M. Daglish, A. Bell and N. Setter, "TEM studies of the relaxor $(\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ", *Third Euro-Ceramics' Ed. by P. Duran and J.F. Fernandez@Faenza Editrice Ibérica S.L.*, **2**, 115-120 (1993).
 15. N. Setter and L. E. Cross, "The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics", *J. Appl. Phys.*, **51** (8), 4356-60 (1980).
 16. M. P. Harmer, J. Chen, P. Peng, H. M. Chan and D. M. Smyth, "Control of microchemical ordering in relaxor ferroelectrics and related compounds", *Ferroelectrics*, **97**, 263-274 (1989).
 17. F. S. Galasso, *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds* (Pergamon Press Ltd., London, 1969).
 18. Y. M. B. Poplavko, V.P.; Kranik, N.N.; Smolenski, G.A., "Microwave dielectric dispersion of lead magnoniobate", *Soviet Physics - Solid State*, **27** (10), 1903 (1985).
 19. G. Burns and F. Dacol, "Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ", *Solid State Comm.*, **48** (10), 853-856 (1983).
 20. P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J. R. Gavarri, A. W. Hewat and A. Morell, "X-Ray and Neutron Diffraction Studies of the Diffuse Phase Transition in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Ceramics", *Journal of Solid State Chemistry*, **91**, 350-361 (1991).
 21. N. de Mathan, Husson, E., Calvarin, G., Gavarri, J.R., Hewat, A.W., Morell, A., "A structural model for the relaxor $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ at 5K", *J. Phys.-Condens. Matter*, **3**, 8159-71 (1991).
 22. E. Husson, M. Chubb and A. Morell, "Superstructure in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics revealed by high resolution electron microscopy", *Mat. Res. Bull.*, **23**, 357-361 (1988).
 23. A. D. Hilton, C. A. Randall, D. J. Barber and T. R. Shrout, "TEM studies of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric relaxors", *Ferroelectrics*, **93**, 379-386 (1989).
 24. J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Ordering structure and dielectric properties of undoped and La/Na-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", *Journal of American Ceramic Society*, **72** (4), 593-98 (1989).
 25. G. Schmidt, H. Arndt, G. Borchhardt and V. A. Isupov, "Induced phase transitions in ferroelectrics with diffuse phase transition", *Phys. Stat. Sol. (a)*, **63**, 501-510 (1981).
 26. G. Schmidt, H. Arndt, J. V. Cierninski, T. Petzsche, H. J. Voigt and N. N. Krainik, *Kristall und Technik*, **15**, 1415 (1980).
 27. H. Arndt, F. Sauerbier and G. Schmidt, "Field-induced phase transition in

- Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ single crystals", *Ferroelectrics*, **79**, 145-148 (1988).
28. S. J. Butcher and M. Daglish, "A field-induced phase transition in PMN ceramics", *Ferroelectrics Letters*, **10**, 117-124 (1989).
 29. Z. G. Ye and H. Schmid, "Optical, dielectric and Polarization studies of the electric field-induced phase transition in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ [PMN]", *Ferroelectrics*, **145**, 83-108 (1993).
 30. R. Sommer, N. K. Yushin and J. J. Klink, "Polar metastability and an electric-field-induced phase transition in the disordered perovskite Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃", *Phys. Rev. B*, **48** (18), 13230-237 (1993).
 31. E. V. Colla, E. Y. Koroleva, A. A. Nabereznov and N. M. Okuneva, "The lead magnoniobate behavior in applied electric field", *Ferroelectrics*, **151**, 337-342 (1994).
 32. G. Calvarin, E. Husson and Z. G. Ye, "X-ray study of the electric field-induced phase transition in single crystal Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃", *Ferroelectrics*, **165**, 349-358 (1995).
 33. S. B. Vakhrushev, J. M. Kiat and B. Dkhil, "X-Ray Study of the kinetics of field induced transition from the glass-like to the ferroelectric phase in lead magnoniobate", *Solid State Communications*, **103** (8), 477-482 (1997).
 34. N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarin and A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, **26**, 1167 (1991).
 35. G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, "Dielectric polarization and losses of some complex compounds", *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **3**, 1380 (1958).
 36. G. A. Smolenskii, "Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28** S, 26 (1970).
 37. L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics", *Ferroelectrics*, **76**, 241-267 (1987).
 38. D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross and M. Wuttig, "Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors", *J. Appl. Phys.*, **68** (6), 2916 (1990).
 39. V. Westphal, W. Kleemann and M. D. Glinchuk, "Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the "relaxor" ferroelectric PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃", *Phys. Rev. Lett.*, **68** (6), 847-850 (1992).
 40. A. K. Tagantsev and A. E. Glazounov, "Mechanism of polarization response in the ergodic phase of a relaxor ferroelectric", *Phys. Rev. B*, **57** (1), 18 (1998).
 41. A. E. Glazounov, "Non-linear dielectric response of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ relaxor ferroelectric," Thesis, Swiss Federal Institute of Technology (1997).
 42. R. E. Newnham, Q. C. Xu, S. Kumar and L. E. Cross, "Smart Ceramics", *Ferroelectrics*, **102**, 259-266 (1990).
 43. A. D. Hilton, D. J. Barber, C. A. Randall and T. R. Shrout, "On short range ordering in the

- perovskite lead magnesium niobate", *J. Mater. Sci.*, **25**, 3461 (1990).
44. O. Noblanc, "Structures et propriétés électromécaniques de céramiques de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ", *These' Ecole Centrale Paris*, (1994).
 45. B. K. Dkhil, J.M.; Calvarin, G.; Baldinozzi, G.; Vakhrushev, S.B.; Suard, E., "Local and long range polar order in the relaxor-ferroelectric compounds PMN/PT", *to be published*, (2001).
 46. J. F. Nye, "Physical Properties of crystals: their representation by tensors and matrices", *Oxford: Oxford University Press*, (1985).
 47. D. Damjanovic, "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics", *Rep. Prog. Phys.*, **61**, 1267-1324 (1998).
 48. J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, "Electrostrictive coefficients of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics", *Japanese Journal of Applied Physics*, **19** (11), 2099-2103 (1980).
 49. J. Livage, Henry.M. and C. Sanchez, "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides", *Prog. Solid St. Chem*, **18**, 259-341 (1988).
 50. R. Roy, "Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both "Dry" and "Wet" Phase Equilibrium Studies", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** (4), 145-146 (1956).
 51. J. Fukushima, K. Kodaira and T. Matsushita, "Preparation of ferroelectric PZT films by thermal-decomposition of organometallic compounds", *J. Mater. Sci*, **19** (2), 595-598 (1984).
 52. K. D. Budd, S. K. Dey and D. A. Payne, "Sol-gel Processing of PbTiO_3 , PbZrO_3 , PZT, and PLZT Thin Films", *Br. Ceram. Proc.*, **36**, 107-21 (1985).
 53. J. Moon, M. L. Carasso, H. G. Krarup, J. A. Kerchner and J. H. Adair, "Particle-shape control and formation mechanisms of hydrothermally derived lead titanate", *J. Mater. Res.*, **14** (3), 866-875 (1999).
 54. J. Moon, J. A. Kerchner, H. G. Krarup and J. H. Adair, "Hydrothermal synthesis of ferroelectric perovskites from chemically modified titanium isopropoxide and acetate salts", *J. Mater. Res.*, **14** (2), 425 (1999).
 55. D. M. Wan, J. Wang, S. C. Ng and L. M. Gan, "A sol-gel derived $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.1\text{PbTiO}_3$ ceramic", *J. Mater. Res.*, **14** (2), 537-545 (1999).
 56. L. G. Hubert-Pfalzgraf, "Metal alkoxides and b-diketonates as precursors for oxide and non-oxide thin films", *Applied Organometallic Chemistry*, **6**, 627-643 (1992).
 57. L. G. Hubert-Pfalzgraf, "Alkoxides as molecular precursors for oxide-based inorganic materials: Opportunities for new materials", *New J. Chem*, **11** (10), 663-675 (1987).
 58. G. Orcel and L. Hench, "Effect of formamide additive on the chemistry of silica-gels.

- Part1:NMR of silica hydrolysis", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **79**, 177-194 (1986).
59. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing", *Book' Academic Press' INC.*, (1990).
60. C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye and C. S. Ashley, "Review of sol-gel thin film formation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **147 - 148**, 424-436 (1992).
61. N. K. Raman and C. J. Brinker, "Organic "template" approach to molecular sieving silica membranes", *Journal of Membrane Science*, **105** (3), 273-279 (1995).
62. K. Okuwada, M. Imai and K. Kakuno, "Preparation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin film by sol-gel method", *Jpn J. Appl. Phys.*, **28** (7), L1271-73 (1989).
63. P. Ravindranathan, S. Komarneni, A. S. Bhalla, L. E. Cross and R. Roy, "Solution Sol-Gel processing of lead magnesium niobate thin films", *Ferroelectrics letters*, **12**, 29-34 (1990).
64. L. F. Francis and D. A. Payne, "Thin-layer Dielectrics in the $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (12), 3000 (1991).
65. J. S. Lee, C. J. Kim, D. S. Yoon and C. G. Choi, "Isopropanol effects on the phase formation and texturing of sol-gel derived PMN thin films", *Jpn J. Appl. Phys.*, **34** (No 6A) Part 2, L716-19 (1995).
66. S. Nagakari, K. Kamigaki and S. Nambu, "Dielectric Properties of sol-gel Derived $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Thin Films", *Jpn J. Appl. Phys.*, **35**, 4933-35 (1996).
67. Z. Kighelman, D. Damjanovic, A. Seifert, L. Sagalowicz and N. Setter, "Relaxor behavior and electromechanical properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **73** (16), 2281-2283 (1998).
68. H. Suzuki, K. Suzuki, S. Kaneko, T. Ota and M. Takahashi, "Preparation and Properties of alkoxide-Derived $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin Films with PbTiO_3 Multi-seeding layers", *Journal of the Korean Physical Society*, **32**, S1494 (1998).
69. J. H. Park, F. Xu and S. Trolrier-McKinstry, "Dielectric and piezoelectric properties of sol-gel derived lead magnesium niobium titanate films with different textures", *J. Appl. Phys.*, **89** (1), 568-574 (2001).
70. t. R. Shrout and A. Halliylal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** (4), 704-711 (1987).
71. J. Chen and M. P. Harmer, "Microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate-pyrochlore diphasic mixtures", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1), 68-73 (1990).
72. M. Lejeune and J. P. Boilot, "Formation mechanism and ceramic process of the ferroelectric perovskites : $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ", *ceramic international*, **8** (3), 99-103 (1982).

73. F. Chaput and J. P. Boilot, "Low-Temperature Route to Lead Magnesium Niobate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (8), 1335-57 (1989).
74. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (5), 311-15 (1984).
75. S. J. Butcher and M. Daglish, "The use of magnesium carbonate hydroxide pentahydrate in the production of perovskite lead magnesium niobate", *Third Euro-Ceramics*, **2**, 121-126 (1993).
76. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (1971).
77. H. C. Ling, A. M. Jackson, M. F. Yan and W. W. Rhodes, "Effect of PbO evaporation on the composition and dielectric properties of PbO-MgO-Nb₂O₅ based dielectrics", *J. Mater. Res.*, **5** (3), 629-639 (1990).
78. D. V. Taylor, "Dielectric and piezoelectric properties of sol-gel derived Pb(Zr,Ti)O₃ thin films," 1999.
79. T. Tani and D. A. Payne, "Lead oxide coating on sol-gel derived lead lanthanum zirconium titanate thin layers for enhanced crystallization into the perovskite structure", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (5), 1242 (1994).
80. C. Lee, S. Kawano, T. Itoh and T. Suga, "Characteristics of sol-gel derived PZT thin films with lead oxide cover layers and lead titanate interlayers", *Journal of Materials Science*, **31**, 4559-4568 (1996).
81. J. P. Maria, w. Hackenberger and S. Trolier-McKinstry, "Phase development and electrical property analysis of pulsed laser deposited Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (70/30) epitaxial thin film", *J. Appl. Phys.*, **84** (9), 5147-5154 (1998).
82. M. Tyunina, J. Levoska, A. Sternberg and S. Leppävuori, "Dielectric properties of pulsed laser deposited PMNT and PSNT films", *Ferroelectric Thin Films Proceedings, European Commission COST-514 1998 Workshop*, 83-86 (1998).
83. Y. Matsumuro, Y. Oishi and M. Okuyama, "Low-temperature preparation of PMN-PT films with high-dielectric constant by laser ablation", *Journal of the Korean Physical Society*, **32**, S1625-28 (1998).
84. D. Lavric, R. A. Rao, Q. Gan, J. J. Krajewski and C. B. Eom, "Epitaxial thin film heterostructures of relaxor ferroelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃", *Integrated Ferroelectrics*, **21**, 499-509 (1998).
85. M. H. Corbett, G. Catalan, R. M. Bowman and J. M. Gregg, "The effect of target crystallography on the growth Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ thin films using pulsed laser deposition", *J. Mater. Res.*, **14** (6), 2355-58 (1999).
86. G. Catalan, M. H. Corbett, R. M. Bowman and J. M. Gregg, "Influence of oxygen

- content on dielectric and electromechanical properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **74** (20), 3335-3337 (1999).
87. V. Nagarajan, C. S. Ganpule, B. Nagataj, S. Aggarwal, S. P. Alpay, A. L. Royburd, E. D. Williams and R. Ramesh, "Effect of mechanical constraint on the dielectric and piezoelectric behavior of epitaxial $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3(90\%)\text{-PbTiO}_3(10\%)$ relaxor thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **75** (26), 4183-4185 (1999).
88. N. Wakiya, K. Shinizaki and N. Mizutani, "Preparation of heteroepitaxial $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) thin film by pulsed laser deposition on Si(001) substrate using $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO)/ CeO_2 /YSZ triple buffer", *Thin Solid Films*, **384**, 189-194 (2001).
89. A. Fundora, E. Martínez, H. Amorín, O. E. Contreras and J. M. Siqueiros, " $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ Ferroelectric Thin Films, Deposited by Laser Ablation on TiN Bottom Electrodes", *Journal of Electroceramics*, **6** (1), 21-25 (2001).
90. G. R. Bai, S. K. Streiffer, P. K. Baumann, O. Auciello, K. Ghosh, S. Stemmer, A. Munkholm, C. Thompson, R. A. Rao and C. B. Eom, "Epitaxial $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films synthesized by metal-organicchemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, **76** (21), 3106-3108 (2000).
91. P. K. Baumann, G. R. Bai, S. K. Streiffer, O. Auciello, K. Ghosh, S. Stemmer, A. Munkholm, C. Thompson, D. J. Kim, J. P. Maria and A. I. Kingon, "Ferroelectric and Piezoelectric Properties of MOCVD $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Epitaxial Thin Films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **596**, 517-522 (2000).
92. S. Y. Lee, M. C. C. Custodio, H. J. Lim, R. S. Feigelson, J. P. Maria and S. Trolier-McKinstry, "Growth and characterization of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ thin films using solid source MOCVD techniques", *journal of Crystal Growth*, **226** (2-3), 247-253 (2001).
93. M. C. Jiang and T. B. Wu, "The effect of electrode composition on rf magnetron sputtering deposition of $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}]\text{O}_3$ films", *J. Mater. Res.*, **9** (7), 1879-86 (1994).
94. J. K. Lee, D. Park, D. S. Cheong, J. W. Park and C. S. Park, "Phase development of radio-frequency magnetron sputter-deposited $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (90/10) thin films", *J. Vac. Technol. A*, **18** (4), 1659-1662 (2000).
95. S. H. Rou, T. M. Grattinger, A. F. Chow, C. N. Soble, D. J. Lichwalner and A. I. Kingon, "Microstructural characterization of epitaxial bottom electrodes, buffered layers, and ferroelectric thin films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **243**, 81-91 (1992).
96. E. ChingPrado, J. Cordero, R. S. Katiyar and A. S. Bhalla, "Temperature-dependent Raman scattering in PT and PMN-PT thin films", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 14** (3), 762-67

- (1996).
97. H. Suzuki, K. Suzuki and S. Kaneko, "Preparation and properties of alkoxide-derived $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films with PbTiO_3 multi-seeding layers", *Journal of the Korean Physical Society*, **32**, S1494-96 (1998).
 98. Y. Lu, J. Zheng, M. C. Golomb, F. Wang, H. Jiang and J. Zhao, "In-plane electro-optic anisotropy of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ thin films grown on (100)-cut LaAlO_3 ", *Appl. Phys. Lett.*, **74** (25), 3764-3766 (1999).
 99. S. B. Majumder, V. N. Kulkarni, Y. N. Mohapatra and D. C. Agrawal, "Interfacial mechanisms controlling phase formation in sol-gel derived lead zirconate titanate thin films", *Bulletin of Materials Science*, **17** (6), 1005-1014 (1994).
 100. L. D. Madsen and L. Weaver, "Examination of barrier layers for lead zirconate titanate thin films", *Journal of Electronic Materials*, **21** (1), 93-97 (1992).
 101. R. S. Roth, T. Negas and L. P. Cook, "Phase diagrams for ceramists", *American Ceramic Society, Columbus, USA*, **4**, (1981).
 102. R. Bruchhaus, D. Pitzer, O. Ebil, U. Scheithauer and W. Hoesler, "Investigation of Pt bottom electrodes for "in-situ" deposited $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) thin films", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **243**, 123-128 (1992).
 103. H. N. Al-Shareef, K. D. Gifford, S. H. Rou, P. D. Hren, O. Auciello and A. I. Kingon, "Electrodes for ferroelectric thin films", *Integr. Ferroelectr.*, **3**, 321-332 (1993).
 104. G. A. C. M. Spierings, J. B. A. Van Zon, P. K. Larsen and M. Klee, "Influence of platinum-based electrodes on the microstructure of sol-gel and MOD prepared lead zirconate titanate films", *Integr. Ferroelectr.*, **3**, 283-292 (1993).
 105. T. Maeder, L. Sagalowicz and P. Mural, "Stabilized platinum electrodes for ferroelectric film deposition using Ti,Ta and Zr adhesion layers", *Japanese Journal of Applied Physics*, **37** (Part. 1, No.4A), 2007-2012 (1998).
 106. T. Tani, Z. Xu and D. A. Payne, "Preferred orientations for sol-gel derived PLZT thin layers", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **310**, 261-274 (1993).
 107. G. J. Willems, D. J. Wouters and H. E. Maes, "Influence of the Pt electrode on the properties of sol-gel PZT-films", *Microelectronic Engineering*, **29**, 217-220 (1995).
 108. K. G. Brooks, I. M. Reaney, R. Klissurska, Y. Huang, L. Brusill and N. Setter, "Orientation of rapid thermally annealed lead zirconate titanate thin films on (111) Pt substrates", *J. Mater. Res.*, **9** (10), 2540-2553 (1994).
 109. K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder, N. Setter, C. Jagadish and R. G. Elliman, "Investigation of Pt/Ti bilayer metallization on silicon for ferroelectric thin film integration", *J. Appl. Phys.*, **75** (1), 232-239 (1994).

110. G. J. Willems, D. J. Wouters and H. E. Maes, "Nucleation and orientation of sol-gel PZT-films on Pt electrodes", *Integr. Ferroelectr.*, **15**, 19-28 (1997).
111. K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata and A. Nishimura, "Effects of titanium buffer layer on lead-zirconate-titanate crystallization processes in sol-gel deposition technique", *Jpn J. Appl. Phys.*, **34** (Part1, 1), 192-195 (1995).
112. P. Muralt, T. Maeder, L. Sagalowicz, S. Hiboux, S. Scalese, D. Naumovic, R. G. Agostino, N. Xanthopoulos, H. J. Mathieu, L. Patthey and E. L. Bullock, "Texture control of PbTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films with TiO_2 seeding", *J. Appl. Phys.*, **83** (7), 3835-41 (1998).
113. S. Hiboux and P. Muralt, "Piezoelectric and dielectric properties of sputter deposited (111), (100) and random textured $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) thin films", *Ferroelectrics*, **224**, (1999).
114. T. Maeder, "Germination et croissance de films minces de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ sur silicium passivé et substrats métalliques," 1997.
115. S. Hiboux, *Thesis: Swiss Federal Institute of Technology - EPFL*, (2001).
116. C. Tantigate and A. Safari, "Preparation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Thin Films on silicon substrates by pulsed laser deposition", *Microelectronic Engineering*, **29**, 115-118 (1995).
117. M. Tyunina and J. Levoska, "Dielectric anomalies in epitaxia films of relaxor ferroelectric $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{0.68}$ - $(\text{PbTiO}_3)_{0.32}$ ", *Phys. Rev. B*, **63**, 224102 (2001).
118. V. Nagarajan, S. P. Alpay, C. S. Ganpule, B. K. Nagaraj, S. Aggarwal, E. D. Williams, A. L. Roytburd and R. Ramesh, "Role of substrate on the dielectric and piezoelectric behavior of epitaxial lead magnesium niobate-lead titanate relaxor thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **77** (3), 438-440 (2000).
119. J. P. Maria, "Epitaxial $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 thin films," Thesis: The Pennsylvania State University, 1998.
120. J. P. Maria, W. Hackenberger and S. Trolrier McKinstry, "Deposition and electrical characterization of epitaxial $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (70/30) thin films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **493**, 421-426 (1998).
121. L. F. Francis, Y. J. Oh and D. A. Payne, "Sol-gel processing and properties of lead magnesium niobate powders and thin layers." *Journal of Materials Science*, **25**, 5007 (1990).
122. H. B. Krause, J. M. Cowley and J. Wheatley, "Short-range ordering in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ", *Acta. Cryst.*, **A35**, 1015-1017 (1979).
123. J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Ordering structure and dielectric properties of

- undoped and La/Na doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (4), 593-98 (1989).
124. M. Yoshida, S. Mori, N. Yamamoto, Y. Uesu and J. M. Kiat, "Transmission electron microscope observation of relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", *Journal of the Korean Physical Society*, **32**, S993-995 (1998).
125. Y. Yan, S. J. Pennycook, Z. Xu and D. Viehland, "Determination of the ordered structures of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ by atomic-resolution Z-contrast imaging", *Appl. Phys. Lett.*, **72** (24), 3145-3147 (1998).
126. H. Z. Jin, J. Zhu, S. Miao, X. Zhang, W. and Z. Y. Cheng, "Ordered domains and polar clusters in lead magnesium niobate $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", *J. Appl. Phys.*, **89** (9), 5048-5052 (2001).
127. D. Viehland, N. Kim, Z. Xu and D. A. Payne, "Structural studies of ordering in the $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ CRYSTALLINE solution series", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (9), 2481 (1995).
128. B. Dkhil, "Rôle des nanostructures chimique et polaire sur la transition de phase relaxeur-ferroelectrique dans les composés $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ et $\text{PbMg}_{0.3}\text{Nb}_{0.6}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ ", *Thesis - University of Paris XI Orsay*, (1999).
129. K. Okuwada, S. Nakamura, M. Imai and K. Kakuno, "High-Resolution electron microscopy on Epitaxial $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ film prepared by sol-gel method", *Jpn J. Appl. Phys.*, **30** (6A), L1052-55 (1991).
130. S. Stemmer, G. R. Bai, N. D. Browning and S. K. Srieffer, "Microstructure of epitaxial $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, **87** (7), 3526-3528 (2000).
131. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, "Purification of laboratory chemicals, Fourth edition", *Butterworth Heinemann' England*, (1998).
132. S. R. Gurkovich and J. B. Blum, "Preparation of monolithic lead-titanate by a sol-gel process", *Ultrastructure processing of Ceramics, Glasses and Composites*, p152-60 (1984).
133. S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate", *Mat. Res. Bull.*, **17**, 1245-50 (1982).
134. S. Gentil, D. Damjanovic and N. Setter, "PMN and (1-x)PMN-xPT relaxor ferroelectric thick films: Process and electrical characterisation", *Journal of Electroceramics, to be published*, (2002).
135. S. Boulmaâz, R. Papiernik, L. G. Hubert_Pfalzgraf, B. Septe and J. Vaissermann, "Chemical routes to oxides: alkoxide vs. alkoxide-acetate routes: synthesis,

- characterization, reactivity and polycondensation of $\text{MNb}_2(\text{OAc})_2(\text{OPr}^i)_{10}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Cd}, \text{Pb}$) species", *J. Mater.Chem.*, **7** (10), 2053-2061 (1997).
136. S. D. Ramamurthi and D. A. Payne, "Structural Investigations of prehydrolyzed precursors used in the sol-gel processing of lead titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (8), 2547-51 (1990).
137. Y. H. Huang, "Sol-gel PbTiO_3 thin films for pyroelectric applications", *Thesis, Swiss Federal Institute of Technology - EPFL*, (1995).
138. D. J. Eichorst, "Evolution of molecular structure during the sol-gel processing of lithium niobate and the development of microstructure in alkoxide derived thin-layers," 1991.
139. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of inorganic and Coordination Compounds", *John Wiley & Sons, New York*, (1986).
140. N. W. Alcock, V. M. Tracy and T. C. Waddigton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976).
141. S. Govil, P. N. Kapoor and R. C. Mehrotra, "Double isopropoxides of niobium and tantalum with alkaline-earth metals", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38** (1), 172-73 (1976).
142. A. C. Jones, H. O. Davies, T. J. Leedham, P. J. Wright, M. J. Crosbie, A. Steiner, J. F. Bickley, P. O'Brien, A. J. P. White and D. J. Williams, "Crystal structure of a strontium-tantalum and a magnesium-niobium heterometal alkoxide: precursors for the MOCVD of ferroelectric oxides", *J. Mater. Chem.*, **11** (2), 544-548 (2001).
143. L. G. Hubert_Pfalzgraf, S. Daniele, R. Papiernik, M. C. Massiani, B. Septe, J. Vaissermann and D. J.C., "Solution routes to lead titanate: synthesis, molecular structure and reactivity of the Pb-Ti and Pb-Zr species formed between various lead oxide precursors and titanium or zirconium alkoxides. Molecular structure of $\text{Pb}_2\text{Ti}_2(\mu_4\text{-O})(\text{OAc})_2(\text{OPr}^i)_8$ and of $\text{PbZr}_3(\mu_4\text{-O})(\text{OAc})_2(\text{OPr}^i)_{10}$ ", *J. Mater. Chem.*, **7** (5), 753-762 (1997).
144. Z. Kighelman, D. Damjanovic, A. Seifert, S. Gentil, S. Hiboux and N. Setter, "Relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Thin Films: Processing, Dielectric and Electrostrictive Properties", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **596**, 523-529 (2000).
145. P. Ravindranathan, S. Komarneni, S. C. Choi, A. S. Bhalla and R. Roy, "Sol-gel process for the preparation of fine electroceramic powders", *Ferroelectrics*, **87**, 133-40 (1988).
146. R. Schwartz, "Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films", *Chem. Mater.*, **9**, 2325-2340 (1997).
147. A. Kholkin, C. Tantiganate and A. Safari, "Electromechanical properties of PMN-PT thin films prepared by pulsed laser deposition technique", *Integrated Ferroelectrics*, **22**, 515-523 (1998).
148. O. Noblanc, P. Gaucher and G. Calvarin, "Structural and dielectric studies of

- Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ferroelectric solid solutions around the morphotropic boundary", *Appl. Phys. Lett.*, **79** (8), 4291-97 (1996).
149. E. V. Colla, N. K. Yushin and D. Viehland, "Dielectric properties of (PMN)(1-x)(PT)x single crystals for various electrical and thermal histories", *J. Appl. Phys.*, **83** (6), 3298-3304 (1998).
150. O. Bidault, M. Licheron, E. Husson, G. Calvarin and A. Morell, "Experimental evidence for a spontaneous relaxor to ferroelectric phase transition in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-10%Ti)", *Solid State Commun.*, **98** (8), 765-769 (1996).
151. O. Bidault, E. Husson and A. Morell, "Effects of lead vacancies on the spontaneous relaxor to ferroelectric phase transition in Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.1}]O₃", *J. Appl. Phys.*, **82** (11), 5674-5679 (1997).
152. M. P. Harmer, J. Chen, P. Peng, H. M. Chan and D. M. Smyth, "Control of microchemical ordering in relaxor ferroelectrics and related compounds", *Ferroelectrics*, **97**, 263-74 (1989).
153. N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov and A. K. Tagantsev, "Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films", *Physical Review Letters*, **80** (9), 1988-1991 (1998).
154. Z. Kighelman, D. Damjanovic, A. Seifert, S. Hiboux, L. Sagalowicz and N. Setter, "Relaxor Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ Thin Film and their Electromechanical Properties", *Integrated Ferroelectrics*, **25**, 125-133 (1999).
155. M. Tyunina, J. Levoska, A. Sernberg and S. Leppävuori, "Dielectric properties of pulsed laser deposited films of PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ and PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O₃-PbTiO₃ relaxor ferroelectrics", *J. Appl. Phys.*, **86** (9), 5179-5184 (1999).
156. Z. Kighelman, D. Damjanovic and N. Setter, "Dielectric and electromechanical properties of ferroelectric-relaxor 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ thin films", *J. Appl. Phys.*, **90** (9), 4682-4689 F(2001).
157. A. L. Kholkin, C. Wüthrich, D. V. Taylor and N. Setter, "Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films", *Rev. Sci. Instrum.*, **67** (5), 1935-1941 (1996).
158. M. Daglish, "A dynamic method for determining the pyroelectric response of thin films", *Integrated Ferroelectrics*, **22**, 473-488 (1998).
159. A. K. Tagantsev and A. E. Glazounov, "Mechanism of polarization response and dielectric non-linearity of PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ relaxor ferroelectric", *Phase Transitions*, **65**, 117-139 (1998).
160. J. A. Thornton and D. H. Hoffman, "Stress-related effects in thin films", *Thin Solid*

- Films*, **171**, 5-31 (1989).
161. S. B. Desu, "Stresses in ferroelectric thin films", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **200**, 199-204 (1990).
 162. R. Sommer, "Propriétés diélectriques pyroélectriques et électromécaniques du $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: Existence d'une transition de phase structurale," No: 1062, *Thesis*, Swiss Federal Institute of Technology - EPFL, 1992.
 163. S. Nomura and K. Uchino, "Electrostrictive effect in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -type materials", *Piezoelectricity ed. by G.W. Taylor et al., Gordon and Breach, Science Publication, New York*, 151-166 (1985).
 164. T. R. Shrout, U. Kumar, M. Megherhi, N. Yang and S. J. Jang, "Grain size dependence of dielectric and electrostriction of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based ceramics", *Ferroelectrics*, **76**, 479-487 (1987).
 165. P. Papet, J. P. Dougherty and T. R. Shrout, "Particle and grain size effects on the dielectric behavior of relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", *J. Mater. Res.*, **5** (12), 2902-2909 (1990).
 166. C. Randall, A. D. Hilton, D. J. Barber and T. R. Shrout, "Extrinsic contribution to the grain size dependence of relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: PbTiO_3 ceramics", *J. Mater. Res.*, **8** (4), 880-884 (1993).
 167. S. Ananta and N. W. Thomas, "Relationships between sintering conditions, microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate", *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 629-635 (1999).
 168. F. Chu, "The ferroelectric phase transition in complex-perovskite relaxors," Thesis, Swiss Federal Institute of Technology - EPFL, 1994.
 169. F. Chu, N. Setter and A. K. Tagantsev, "The spontaneous relaxor-ferroelectric transition of $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ ", *J. Appl. Phys.*, **74**, 5129-5134 (1993).
 170. I. K. Naik, L. E. Sanchez, S. Y. Wu and B. P. Maderic, "Improved switching endurance of lead zirconate-titanate capacitors for nonvolatile memory applications", *Integr. Ferroelectr.*, **2**, 133-145 (1992).
 171. S. Hiboux, P. Muralet and T. Maeder, "Domain and lattice contributions to dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films as a function of composition", *J. Mater. Res.*, **14** (11), 4307-4318 (1999).
 172. A. E. Glazounov and A. K. Tagantsev, "Crossover in a non-analytical behaviour of dielectric non-linearity in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric", *J. Phys: Conds. Matter*, **10**, 8863-8880 (1998).
 173. R. Pirc and R. Blinc, "Spherical random-bond-random-field model of relaxor

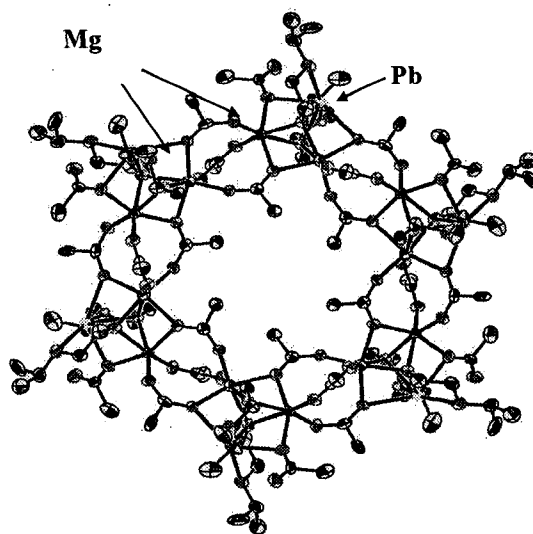
- ferroelectrics", *Phys. Rev. B*, **60** (19), 13470-13478 (1999).
174. A. E. Glazounov, A. K. Tagantsev and A. J. Bell, "Evidence for domain-type dynamics in the ergodic phase of the $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric", *Phys. rev. B*, **53** (17), 11281 (1996).
 175. E. V. Colla, S. Gupta and D. Viehland, "Alternative current field effect on the freezing temperature of relaxor ferroelectrics", *J. Appl. Phys.*, **85** (1), 362-367 (1999).
 176. A. E. Glazounov and A. K. Tagantsev, "Comparaison of DC and AC field effects on dielectric properties of lead magnesium niobate relaxor: Study of single crystals and ceramics", *Ferroelectrics*, **201**, 305-315 (1997).
 177. E. V. Colla, E. L. Furman, S. M. Gupta, N. K. Yushin and D. Viehland, "Dependence of dielectric relaxation on ac drive in $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{(1-x)}-(\text{PbTiO}_3)_x$ single crystal", *J. Appl. Phys.*, **85** (3), 1693-1697 (1999).
 178. A. K. Tagantsev, "Vogel-Filcher Relationship for the dielectric permittivity of relaxor ferroelectrics", *Phys. Rev. Lett.*, **72** (7), 1100 (1994).
 179. W. Y. Pan, W. Y. Gu, D. J. Taylor and L. E. Cross, "Large piezoelectric effect induced by direct current bias in PMN:PT relaxor ferroelectric ceramic", *Jpn J. Appl. Phys.*, **28** (4), 653-661 (1989).
 180. R. Sommer, N. K. Yushin and J. J. Van der Klink, "Dielectric susceptibility of PMN under DC bias", *Ferroelectrics*, **127**, 235-240 (1992).
 181. A. K. I. Tagantsev, M.; Colla, E.; Setter, N., "Identification of passive layer in ferroelectric thin-films from their switching parameters", *Journal of Applied Physics*, **78** (4), 2623 (1995).
 182. D. Viehland, S. J. Jang and L. E. Cross, "Local polar configurations in lead magnesium niobate relaxors", *J. Appl. Phys.*, **69** (1), 414-419 (1991).
 183. D. Viehland and J. F. Li, "Investigations of electrostrictive $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics under high-power drive conditions: Importance of compositional fluctuations on residual hysteresis", *J. Appl. Phys.*, **89** (3), 1826-1835 (2001).
 184. R. Newnham, "Tunable transducers: nonlinear phenomena in electroceramics", *National Institute of Standards and Technology Special Publication 804, Chemistry of Electronic Ceramic Materials, Proceedings of the International Conference held in Jackson, WY, August 17-22, 1990*, 39 (1991).
 185. Q. Zhang, W. Pan, A. Bhalla and L. E. Cross, "Electrostrictive and dielectric response in lead magnesium niobate-lead titanate (0.9 PMN 0.1PT) and Lead Lanthanum titanate (PLZT 9.5/65/35) under variation of temperature and electric field", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (4), 599-604 (1989).

186. S. G. Lee, R. G. Monteiro, R. S. Feigelson, H. S. Lee, M. Lee and S. Park, "Growth and electrostrictive properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ crystals", *Appl. Phys. Lett.*, **74** (7), 1030-1032 (1999).
187. W. Ren, A. J. Masys, G. Yang and B. K. Mukherjee, "The variation of piezoelectric and electrostrictive strain as a function of frequency and applied electric field using an interferometric technique", *Proceeding of the 2000 12th IEEE International Symposium on applications of ferroelectrics, Honolulu, Hawaii - USA*, **1**, 85 (2000).
188. A. L. Kholkin, K. G. Brooks, D. V. Taylor, S. Hiboux and N. Setter, "Self-polarization effect in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films", *Integrated Ferroelectrics*, **22**, 525-533 (1998).
189. N. K. Yushin, E. P. Smirnova and V. A. Isupov, "Induced piezoelectric effect in an electrostrictive ferroelectric ceramic", *Sov. Tech. Phys. Lett.*, **13** (4), 195 (1987).
190. K. Lefki and G. J. M. Dormans, "Measurement of piezoelectric coefficient of ferroelectric thin film", *J. Appl. Phys.*, **76** (3), 1764-1767 (1994).
191. Z. Li, M. Grimsditch, X. Xu and S. K. Chan, "The elastic, piezoelectric and dielectric constants of tetragonal PbTiO_3 single crystals", *Ferroelectrics*, **141**, 313-325 (1993).
192. G. Shirane, S. Hoshino and K. Suzuki, "X-Ray study of the phase transition in lead titanate", *Phys. Rev.*, **80**, 1105 (1950).
193. R. J. Nelmes and W. F. Kuhs, "The crystal structure of tetragonal PbTiO_3 at room temperature and 700K", *Solid State Communications*, **54**, 721 (1985).
194. B. M. Yen and H. Chen, "Domain structure of epitaxial PbTiO_3 thin films on $\text{LaAlO}_3(100)$ grown by metal organic chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, **85** (2), 853-860 (1999).
195. K. Kushida and H. Takeuchi, "Piezoelectricity of c-axis oriented PbTiO_3 thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **50** (25), 1800-1801 (1987).
196. W. Cao and C. A. Randall, "Grain size and domain size relation in bulk ceramic ferroelectric materials", *J. Phys. Chem Solids*, **57** (10), 1499-1505 (1996).
197. G. A. Rossetti and L. E. Cross, "Stress induced shift of the curie point in PbTiO_3 thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **59** (20), 2524-2526 (1991).
198. D. V. Taylor and D. Damjanovic, "Evidence of domain wall contribution to the dielectric permittivity in PZT thin films at sub-switching fields", *J. Appl. Phys.*, **82** (4), 1973 (1997).
199. V. G. Gavril'yachenko and E. G. Fesenko, "Piezoelectric effect on lead titanate single crystals", *Soviet. Physics-Crystallography*, **16**, 549 (1971).
200. M. E. Lines and A. M. Glass, "Principles and applications of Ferroelectrics and related materials", *Clarendon Press' Oxford*, (1977).

201. A. Kholkin, A. Seifert and N. Setter, "Electromechanical properties of sol-gel derived Ca-modified PbTiO_3 films", *Appl. Phys. Lett.*, **72** (25), 3374-3376 (1998).
202. M. J. Haun, E. Fruman, S. J. Jang, H. A. McKinstry and L. E. Cross, "Thermodynamic Theory of PbTiO_3 ", *J. Appl. Phys.*, **62** (8), 3331-3338 (1987).
203. D. Damjanovic, "Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics", *J. Appl. Phys.*, **82** (4), 1788-1797 (1997).
204. D. V. Taylor and D. Damjanovic, "Piezoelectric properties of rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films with (100), (111), and "random" crystallographic orientation", *Appl. Phys. Lett.*, **76** (12), 1615-1617 (2000).
205. A. D. Feronov, V. V. Kulesov, V. P. Dudkevich and E. G. Fesenko, *Soviet Phys. - Tech. Phys.*, **25**, 372 (1980).
206. A. L. Kholkin, A. K. Tagantsev, E. C. Colla, D. V. Taylor and N. Setter, "Piezoelectric and dielectric aging in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films and bulk ceramics", *Integr. Ferroelectr.*, **15**, 317-324 (1997).
207. E. V. Colla, E. Y. Koroleva, N. M. Okuneva and S. B. Vakhrushev, "Field induced kinetic ferroelectric phase transition in lead magnoniobate", *Ferroelectrics*, **184**, 209-215 (1996).
208. H.D. Rosenfeld, T. Egami, "A model of short and intermediate range atomic structure in the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ", *Ferroelectrics*, **158**, 351-356 (1994).
209. E.R. Camargo, M. Kakihama, E. Longo, E.R. Leite, "Pyrochlore-free $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ prepared by a combinaison of the partial oxalate and the polymerized complex methods", *Journal of Alloys and Compounds*, **314**, 140-146 (2001)

ANNEXE I

Structure moléculaire du $Pb_6Mg_{12}(\mu-OAc)_6(\mu_2,\eta^2-OAc)_{18}(\mu_3,\eta^2-OC_2H_4OPr^i)_{12}$
déterminée par XRD sur monocristal (en collaboration avec Dr S. Parola)



système cristallin: Trigonal

groupe d'espace: R-3

$a = b = 30.032(2) \text{ \AA}$

$c = 18.855(2) \text{ \AA}$

$Z = 18$

$V = 14727(2) \text{ \AA}^3$

masse volumique = 1.417 g.cm^{-3}

formule: $6 [PbMg_2(OAc)_4(OC_2H_4OPr^i)_2]$

Masse moléculaire: $698.272 \text{ g.mol}^{-1}$

$\alpha = 90.00^\circ$

$\beta = 90.00^\circ$

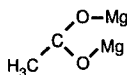
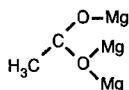
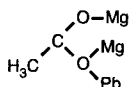
$\gamma = 120.00^\circ$

coeff. d'absorption linéaire = 5.237 cm^{-1}

température = 123K

Ce composé est formé de six unités de bases asymétriques de formule $PbMg_2(OAc)_4(OC_2H_4OPr^i)_2$. Le Pb et le Mg sont hexacoordinés. Chaque entité MM'_2 est reliée à une entité similaire par 4 groupements OAc pontants pour former une couronne à 6

entités [MM']₂. Les groupements OR sont triplements pontants sur les trois éléments Pb et Mg par la fonction alcool, la fonction éther étant liée au Pb permettant ainsi une coordinence 6 de l'élément. La structure comporte 4 types de groupements acétate différents par leurs modes de coordination: pontants terminaux ou pontants chélatants et par les métaux qu'ils rassemblent. La structure possède ainsi 6 groupes OAc terminaux pontants entre Pb et Mg, 18 groupes OAc pontants chélatants répartis de manière égale 6:6:6 entre les modes de coordination suivant:

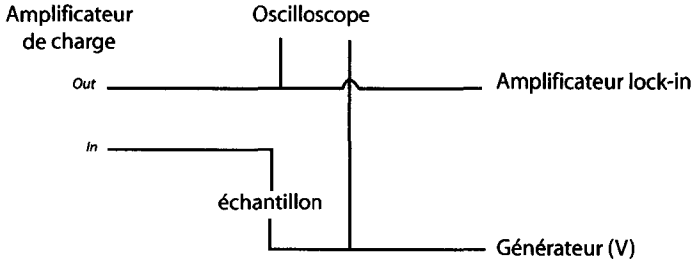


Référence:

- S. Parola, R. Khem, S. Lecocq, Z. Kighelman, N. Setter, "Insights in the sol-gel processing of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃: the synthesis and crown structure of a new lead magnesium bimetallic cluster: Pb₆Mg₁₂(μ-OAc)₆(μ₂,η²-OAc)₁₈(μ₃,η²-OC₂H₄OPrⁱ)₁₂", *Inorganic Chemistry Communication*, submitted for publication (2002).

ANNEXE II

Comportement diélectrique non-linéaire



La réponse diélectrique non-linéaire peut être exprimée par une approche phénoménologique usuelle qui consiste à décrire le déplacement diélectrique D comme une polynôme en terme de champ électrique $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$. Dans le cas d'un matériau centrosymétrique, l'expansion de Taylor de $D(t)$ est donnée par:

$$D(t) = a_1 E_0 \sin(\omega t) + a_3 E_0^3 \sin^3(\omega t) + \dots, \quad (1)$$

où P_0 est la polarisation à champ nul et les coefficients d'expansion a_i représentent la permittivité. La transformée de Fourier de Eq. (1) donne:

$$D(t) = \sum_{m, n=1}^{\infty} D'_{(m\omega)} \sin(m\omega t) + D''_{(n\omega)} \cos(n\omega t), \quad (2)$$

où m et n (m pair, n impair) détermine le numéro de l'harmonique. Les termes non nuls des deux premières harmoniques de $D(t)$ sont:

$$\begin{aligned} D_0 &= \frac{1}{2} a_2 E_0^2 + \frac{3}{8} a_4 E_0^4 + \frac{5}{16} a_6 E_0^6 + \dots \\ D'_{(1\omega)} &= a_1 E_0 + \frac{3}{4} a_3 E_0^3 + \frac{5}{8} a_5 E_0^5 + \dots \\ D'_{(3\omega)} &= -\frac{1}{4} a_3 E_0^3 - \frac{15}{16} a_5 E_0^5 - \frac{21}{64} a_7 E_0^7 + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

La partie réelle de la permittivité diélectrique non-linéaire $\varepsilon'_{(k\omega)}$ pour la k^{th} harmonique est définie ici comme $\varepsilon'_{(k\omega)} = D'_{(k\omega)}/E_0$. $\varepsilon'_{(1\omega)}$ dépend des puissances impaire de E_0 :

$$\varepsilon'_{(1\omega)} = a_1 + \frac{3}{4}a_3E_0^2 + \frac{5}{8}a_5E_0^4 + \dots \quad (4)$$

CURRICULUM VITAE

Zian KIGHELMAN

né le 29 novembre 1971

Nationalité Française

- 1997-2001 Thèse de doctorat au laboratoire de céramiques, Département des Matériaux,
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse).
- 1994 - 1995 Diplôme d'Etudes Approfondies: Sciences des Matériaux et des Surfaces
Ecole Doctorale des Matériaux (Université Lyon I, Ecole Centrale de Lyon,
Institut National des Sciences Appliquées de Lyon) (France)
- 1992 - 1994 Licence de Chimie et Maîtrise de Chimie - Université Lyon I (France)
- 1990 - 1992 Diplôme d'Etudes Universitaires Générales
option: Sciences pour l'ingénieur - Université de Besançon (France.)
- 1990 Baccalauréat, type C, Pontarlier (France).

PUBLICATIONS

1. Z. Kighelman, D Damjanovic, A. Seifert, L. Sagalowicz and N. Setter, "Relaxor behavior and electromechanical properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films", *Applied. Physics Letters*, **73** (16), 2281-2283 (1998).
2. Z. Kighelman, D Damjanovic, A. Seifert, L. Sagalowicz and N. Setter, "Preparation and electromechanical properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin film", *Ferroelectrics*, **224**, 291-298 (1999).
3. Z. Kighelman, D Damjanovic, A. Seifert, S. Hiboux, L. Sagalowicz and N. Setter, "Relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin film and their electromechanical properties", *Integrated Ferroelectrics*, **25**, 125-133 (1999).
4. Z. Kighelman, D. Damjanovic, A. Seifert, Gentil S., S. Hiboux, L. Sagalowicz and N. Setter, "Relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films: processing, dielectric and electrostrictive properties", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **596**, 523-529 (2000).
5. L. Sagalowicz, P. Muralt., S. Hiboux, K. Brooks, Z. Kighelman and N. Setter, "Stoichiometry and Interdiffusion in PZT Thin Films Studied by Transmission Electron Microscopy", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **596**, 265-270 (2000).
6. Z. Kighelman, D. Damjanovic, and N. Setter, "Electromechanical properties and self polarization in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films", *Journal of Applied Physics*, **89** (10), 1393-1401 (2001).
7. Z. Kighelman, D. Damjanovic, and N. Setter, "Erratum: Electromechanical properties and self polarization in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films", *Journal of Applied Physics*, **89** (9), 15231 (2001).
8. Z. Kighelman, D. Damjanovic and N. Setter, "Self polarization in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films", Proceedings of the 2000 12th IEEE International Symposium on applications of ferroelectrics, Honolulu, Hawaii USA, **1**, 479-482 (2000)
9. Z. Kighelman, D. Damjanovic, and N. Setter, "Dielectric and electromechanical properties of ferroelectric-relaxor $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.1PbTiO_3 thin films", *Journal of Applied Physics*, **90** (9), 4682-4689 (2001).
10. Z. Kighelman, D. Damjanovic, M. Cantoni and N. Setter, "Properties of ferroelectric PbTiO_3 ", *Journal of Applied Physics*, to be published (February, 2002).

11. S. Parola, D. Cornu, R. Khem, Z. Kighelman, D. Damjanovic, and N. Setter, "New sol-gel route for processing of PMN thin films", *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, (2002)
12. Z. Kighelman, D. Damjanovic, and N. Setter, "Electromechanical properties of (1-x)PMN-xPT thin films (x=0, 0.1, 1)", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, to be published (2002)
13. S. Parola, R. Khem, D. Cornu, F. Chassagneux, S. Lecocq, Z. Kighelman, N. Setter, "Insights in the sol-gel processing of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: the synthesis and crown structure of a new lead magnesium cluster: $\text{Pb}_6\text{Mg}_{12}(\mu\text{-OAc})_6(\mu_2, \eta^2\text{-OAc})_{18}(\mu_3, \eta^2\text{-OC}_2\text{H}_4\text{OPr}^i)_{12}$ ", *Inorganic Chemistry Communication*, submitted for publication (2002).
14. A. Seifert, Z. Kighelman, N. Ledermann, P. Muralt and N. Setter, "Optimization and reproducibility issues of solution derived thin films for device applications", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, to be published (2002)

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Céramiques du département des Matériaux à l'EPFL, sous la direction du Prof. Nava Setter. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail dans son laboratoire et ceci dans d'excellentes conditions.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon superviseur, Dr. Dragan Damjanovic, pour son soutien, sa confiance et sa constante disponibilité. Véritable pédagogue, il est le mentor de mon travail. Même s'il est difficile de définir un encadrant de thèse idéal, j'aimerais souligner que Dragan Damjanovic en a été très proche. Thanks a lot Dragan...

J'aimerais exprimer mes sincères remerciements aux Drs David Taylor et Gilles Robert pour leurs conseils avisés et pour m'avoir, patiemment, enseigné l'art de la caractérisation diélectrique et "interférométrie". Merci également au Dr Sandrine Gentil pour son aide "expérimentale" et sa grande disponibilité.

Je voudrais remercier les Drs Laurent Sagalowicz et Marco Cantoni pour les travaux en microscopie électronique à transmission; le Dr Paul Muralt et son "sputtering deposition team" composé de Stéphane Hiboux, Nicolas Ledermann, Dr. Jacek Baborowski, Simon Buehlmann et Lucian Trupina, pour la préparation des électrodes inférieures sans lesquelles aucun film n'aurait pu être déposé; Dr. Keith Brooks pour son expérience dans les films minces; Dr Pedro Moekli pour sa gentillesse et sa constante disponibilité dans les caractérisations RX; Jacques Castano pour sa collaboration chablaisienne dans l'élaboration des céramiques massives.

J'adresse également mes remerciements aux Drs Stéphane Parola, D. Cornu (Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, Université Claude Bernard - Lyon I) et Dr Brahim Dkhil (Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides - Ecole Centrale Paris). Les premiers pour m'avoir formé aux techniques "sol-gel" et le second pour sa collaboration pour les mesures RX spécifiques. Ces différentes collaborations ont enrichi ce travail.

Mais les meilleurs souvenirs que je garderai de ces années doctorales sont liés à mes anciens collègues qui sont devenus des amis (enfin je l'espère :o). Merci à Juliette, David, Stéphane, Jacek, Nicolas, Yann, Carine, Sandrine, Gilles, Marco, Marie-Gilles, Laurent, Gégé, Olivier, au team Myth, Igor.

Finalement, je remercie mes parents, Christine et mon fils Mathias qui m'ont encouragé et soutenu durant toutes ces années d'études. Je leur dédie ce travail.